

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Christoph Morhard
aus Ulm

Tag der mündlichen Prüfung: 02.12.2010

**„Herstellung effektiver Medien mittels mizellarer Blockcopolymer
Nanolithographie“**

Gutachter:

**Prof. Dr. Joachim P. Spatz
Prof. Dr. Jörg Schmiedmayer**

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neuartige, im Nanometerbereich strukturierte Materialien entwickelt. Zur Erzeugung biomimetischer, antireflexiver Schichten wurden Nanopartikelmuster mittels der micellaren Blockcopolymer Nanolithographie (engl. „*block copolymer micellar nanolithography*“ - BCML) hergestellt und anschließend als Maske für einen reaktiven Ionenätzprozess genutzt.

Um eine größere Variation an Nanopartikelmustern zu erschließen wurde die BCML-Technik erweitert. Hierzu wurde ein neues Verfahren entwickelt, das es erlaubt, verschiedene binäre Strukturen aus Nanopartikeln herzustellen. Weiterhin wurde ein neuartiges Belichtungsverfahren eingeführt, welches es erstmalig erlaubt, die Nanopartikelgröße ortsauflöst zu verändern.

Die Nanostrukturen, die auf den Augen bestimmter Motten entdeckt wurden, wirken antirefektiv. In dieser Arbeit neu entwickelte mehrschrittige Ätzprozesse erlauben es, solche Strukturen großflächig und kostengünstig herzustellen. Die so erzeugten Strukturen können für eine antireflektive Wirkung bei verschiedenen Wellenlängen (UV-Bereich) oder für eine extrem breitbandige Wirkung optimiert werden. Die antireflektive Wirkung der Strukturen wurde erfolgreich auf flachen Substraten, sowie auf optische Elemente gezeigt.

Um ein Beschlagen von Quarzglas durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurde außerdem ein neues Verfahren entwickelt, das erstmals eine chemische Modifizierung der Oberfläche mit einer stochastischen Nanostrukturierung kombiniert. Dies führt zur Ausbildung superhydrophiler Quarzglasoberflächen welche einen ausgeprägten Antibeschlagseffekt zeigen und im Gegensatz zu anderen Verfahren sowohl bei Temperaturschwankungen (-25°C – 120°C), als auch bei Lagerung über einige Wochen wirksam bleiben.

Abstract

New materials, structured on the nanometerscale, have been developed in this thesis. To fabricate biomimetic antireflective nanostructures, micellar block copolymer nanolithography (BCML) has been used to create nanoparticle arrays serving as a mask for a reactive ion etching process.

The BCML-technology has been extended to achieve a greater variety in nanoparticle arrays. For that purpose a novel process has been developed, which allows for the creation of different binary nanoparticle arrays. Furthermore a new method has been introduced to obtain for the first time spatial control of the nanoparticle size.

The nanostructures, which have been discovered on the eyes of certain moth species, show antireflective properties. In this thesis newly developed etching processes allow for the cost effective fabrication of moth-eye structures on large areas. These nanostructures can be tuned to maximum efficiency at certain wavelengths (UV range) or to show a very broadband effect. The antireflective properties of such structures have been successfully shown on flat substrates as well as on optical elements.

To prevent fogging of fused silica substrates a new method has been developed, which combines a chemical modification of the surface with the creation of stochastic nanostructures for the first time. This results in super hydrophilic surfaces showing a remarkable antifogging effect. Contrary to other super hydrophilic layers these surfaces remain super hydrophilic even under large temperature differences (-25°C – 120°C) as well as during storage over extended periods (several weeks).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	8
2. Methoden	13
2.1 <i>Bildgebende Verfahren</i>	16
2.2.1 Elektronenmikroskop	16
2.1.2 Rasterkraftmikroskop (engl. „atomic force microscope“ – AFM)	18
2.2 <i>Analytische Verfahren</i>	20
2.2.1 Photoelektronenspektroskopie (engl. „X-Ray Photoelectron Spectroscopy“ – XPS)	20
2.2.2 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (engl. „Electron Energy Loss Spectroscopy“ – EELS)	21
2.3 <i>Methoden zur Nanostrukturierung</i>	22
2.3.1 Mizellare Blockcopolymer Nanolithographie (engl. „Block Copolymer Micellar Nanolithography“ - BCML)	22
2.3.2 Plasmaverfahren	26
3. Binäre Nanopartikelstrukturen und UV- induzierte stromlose Abscheidung	30
3.1 <i>Binäre Nanopartikelstrukturen</i>	30
3.1.1 Einführung	30
3.1.2 Abstandsvariation durch Tauchbeschichtung	32
3.1.3 Herstellung zweidimensionaler binärer Strukturen mittels BCML	34
3.2 <i>UV-induzierte stromlose Abscheidung</i>	39
3.2.1 Einführung	39
3.2.2 Herstellungsprozess	41
3.3 <i>Zusammenfassung</i>	45
3.4 <i>Materialien und Methoden</i>	46
4. Superhydrophile Quarzglasoberflächen	49
4.1 <i>Einführung</i>	49
4.2 <i>Herstellung superhydrophiler Quarzglasoberflächen</i>	54
4.3 <i>Eigenschaften superhydrophiler Quarzglasoberflächen</i>	63
4.4 <i>Zusammenfassung</i>	65
4.5 <i>Materialien und Methoden</i>	66

5. Mottenaugenstrukturen	68
<i>5.1 Grundlagen</i>	68
<i>5.2 Simulation der Transmissionseigenschaften von Mottenaugenstrukturen</i>	75
<i>5.3 Säulenförmige Mottenaugenstrukturen</i>	79
5.3.1 Herstellung	79
5.3.2 Transmissionsmessungen	90
5.3.3 Anwendung auf Linsen	93
5.3.4 Transmissionsmessungen	98
5.3.5 Anwendung auf Gittern	100
5.3.6 Anwendung auf Mikrolinsen	105
5.3.7 Transmissionsmessungen	109
5.3.8 Einfluss von MOES auf die Totalreflexion	111
<i>5.4 Kegelförmige Mottenaugenstrukturen</i>	114
5.4.1 Herstellung	114
5.4.2 Transmissionsmessungen	120
<i>5.5 Zusammenfassung</i>	122
<i>5.6 Materialien und Methoden</i>	123
Literaturverzeichnis	128
Abbildungsverzeichnis	141
Abkürzungsverzeichnis	147
Liste der Publikationen	148
Dank	149

1. Einleitung

„Das Schicksal der Seele ist in die Materie geschrieben.“

(Friedrich Schiller, Der Spaziergang unter den Linden)

Schon die großen Philosophen der Antike, wie Platon oder Aristoteles, beschäftigten sich mit der Frage nach dem Ursprung des Geistes [1], [2]. Sind Geist und Materie getrennt existierende Wirklichkeiten oder entspringt die Seele in Form des menschlichen Geistes letztlich allein aus ihrem materiellen Umfeld? Die neuzeitliche Rezeption des Leib-Seele Problems wurde von Descartes formuliert, einem Anhänger des Dualismus [3]. Dieser postulierte zwei voneinander unabhängige, aber wechselwirkende Realitäten: eine seelische und eine materielle. Eine Denkweise, die auch Schiller, der studierte Mediziner, vertrat. Demgegenüber steht die Schule der Materialisten. Ihr zufolge ist der Ursprung der menschliche Seele allein in der Materialität des menschlichen Körpers zu suchen [4].

Die menschliche Existenz allerdings ist zutiefst in der uns umgebenden materiellen Welt verwurzelt. Nicht weiter verwunderlich ist daher der Einfluss, den die Nutzbarmachung und Formung von Materie auf die Gesellschaft und ihren Fortschritt hat. So folgt auch eine Einteilung der frühen Menschheitsgeschichte in Epochen der Verwendung von Materialien: Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit.

Der technologische Fortschritt der letzten Jahrhunderte brachte in den Materialwissenschaften tiefgreifende Änderungen und Neuentwicklungen mit sich. Heutzutage verfügen wir über eine geradezu unüberschaubare Vielfalt an Werkstoffen. Trotzdem wird der Bedarf an neuen, maßgeschneiderten Materialien eher größer als geringer. Man denke z.B. nur an die enormen Anforderungen die an Materialien in zukünftigen Fusionsreaktoren gestellt werden [5]. Mechanisch stabiler, leichter, bruchfester, thermisch belastbarer und zahllose weitere Anforderungen müssen für künftige Anwendungen erfüllt werden. Diese lassen sich nicht mehr einfach durch die Entwicklung von neuen Legierungen oder Materialgemischen erfüllen. Vielmehr wird es zunehmend wichtiger, die Komposition und Struktur von Materialien auf der Nanoebene oder womöglich sogar atomar zu kontrollieren [6].

Mit der Einführung von neuen experimentellen Methoden, wie z.B. der Rasterkraftmikroskopie (engl. „*atomic force microscope*“ – AFM) oder magnetooptischen Fallen ist es bereits jetzt möglich geworden, Materie auf atomarer Ebene zu manipulieren [7], [8]. Jedoch können bis zum heutigen Zeitpunkt selbst kleine Stoffmengen noch nicht gezielt aus einzelnen Atomen aufgebaut werden. Um dieses Ziel zu erreichen, sind alle bisherigen Methoden um viele Größenordnungen zu langsam [9].

In den letzten Jahrzehnten wurden Verfahren entwickelt, die es dennoch ermöglichen, in den Nanometerbereich vorzustoßen. Der Vorreiter bei der Entwicklung dieser Nanotechnologie war und ist die Halbleiterindustrie. Viele Jahre gelang es dieser, Moore's law¹ einzuhalten und die Strukturen auf Computerchips immer weiter zu verkleinern. Dazu bedienen sich die Chiphersteller hauptsächlich der Photolithographie in zahlreichen Varianten [10], [11]. Diese

¹ Moore's law besagt, dass sich die Anzahl der Transistoren auf einem Computerchip ca. alle zwei Jahre verdoppelt.

beruht jedoch letztlich auf der Anwendung von Licht und ist damit derselben Limitation wie alle optischen Anwendungen unterworfen: der Auflösungsgrenze nach Abbe, wie in Formel 1 gezeigt.

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (1)$$

Hierbei gibt d_{\min} den minimalen auflösbaren Abstand zweier Punkte an, n ist der Brechungsindex des Mediums in welchem das Licht propagiert, λ bezeichnet die Wellenlänge des Lichtes und α ist der halbe Öffnungswinkel des Objektivs. An Formel 1 zeigt sich, dass zur Realisierung immer kleinerer Auflösungen immer kürzere Wellenlängen benutzt werden müssen. Allerdings nehmen mit abnehmender Wellenlänge die technischen Schwierigkeiten zu. Für kurzwelliges Licht im UV-Bereich existieren nur wenige Materialien mit geeignetem optischen Eigenschaften [12]. Ebenso sind lichtstarke und stabile Leuchtquellen für diesen Wellenlängenbereich nötig, diese befinden sich aber noch im Entwicklungsstadium [13], [14]. Im Moment scheint es daher unwahrscheinlich, dass Moore's law in den kommenden Jahren einzuhalten sein wird [15]. Aus diesem Grund ist die Suche nach alternativen Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen in den letzten Jahren intensiviert worden. Mittlerweile existieren einige nicht auf Optik basierende Techniken, welche die optische Auflösungsgrenze umgehen und dabei dennoch einen hohen Durchsatz erlauben. Beispiele hierfür sind Nanoimprint Lithographie oder die Millipede Technik.

Bei der Nanoimprint Lithographie wird ein nanostrukturierter Stempel eingesetzt, der in einen Lack oder direkt in ein weiches Substrat eingepresst wird. Dadurch wird die Nanostruktur des Stempels auf das Substrat übertragen. Ein Stempel kann für die Nanostrukturierung vieler Substrate verwendet werden. Somit ist trotz eines großen Herstellungsaufwandes für einzelne Stempel eine kostengünstige Reproduktion möglich [16].

Bei der Millipede Technik wird die Probe von einem speziellen Werkzeug, einer nur wenigen Nanometer großen Spitze, kontaktiert und so direkt bearbeitet (ähnlich der Rasterkraftmikroskopie). Um die geringe Bearbeitungsgeschwindigkeit bei nur einer Spitze zu erhöhen, werden sehr viele von ihnen parallel eingesetzt [17].

Sowohl die Nanoimprint Technologie, als auch die Millipede Technologie zählen zur *top-down* Herangehensweise. Bei dieser werden aus einem Substrat, meist mit Hilfe von Lithographietechniken, Strukturen herausgearbeitet. Ein vergleichbares Vorgehen findet sich in der klassischen Materialbearbeitung im Rahmen der Frästechniken [18]. Bei *top-down* Nanostrukturierung wird aber kein mechanisches Spanverfahren eingesetzt, vielmehr wird hier eine spezielle Lackschicht aufgebracht und entweder durch Belichten (Photo- / Elektronenstrahlolithographie) oder anderweitig (Nanoimprintlithographie) auf der Nanoebene strukturiert. Für die Belichtung ist dabei ein breites Wellenlängenspektrum vom tiefen ultravioletten Bereich [11], [12] über den Röntgenbereich [19] bis hin zu Elektronen im Elektronenmikroskop [20] verfügbar. Dabei wird die chemische Struktur der exponierten Bereiche verändert und anschließend können je nach Lack, entweder die belichteten oder die unbelichteten Bereiche chemisch abgelöst werden. Allen *top-down* Ansätzen ist gemeinsam, dass sie verhältnismäßig kostenintensiv sind. Generell gilt, je niedriger die Zielwellenlänge ist, desto teurer und meist auch zeitintensiver ist der Herstellungsprozess [5].

Im Gegensatz zum *top-down* Ansatz wird beim *bottom-up* Ansatz versucht, Strukturen direkt auf der Nanoebene aufzubauen. Diese Selbstassemblierung erfolgt auf ganz unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen. Sphärische Kolloide in Lösung bilden unter geeigneten Bedingungen allein durch die Gravitationskraft (Sedimentation), geordnete Kristallstrukturen aus. Dieser Prozess erfolgt auf einer makroskopischen Längenskala und im Laufe von Tagen oder Wochen [21], [22].

1. Einleitung

Die Selbstassemblierung von Lipidmembranen in biologischen Systemen findet hingegen auf der Mikro- bzw. Nanoskala innerhalb von weniger als einer Sekunde statt [23].

Eine nötige Voraussetzung für Selbstassemblierung ist das Vorhandensein eines entsprechenden Verlaufs des thermodynamischen Potentials. Dies begrenzt die Anzahl geeigneter Systeme und der zugänglichen Morphologien. Jedoch ist mit dem *bottom-up* Ansatz die Umgehung der optischen Auflösungsbegrenzung möglich und Selbstassemblierung lässt sich meist auch großflächig kostengünstig erzielen [24].

Zusammen mit einer anderen Disziplin -der Bionik- ermöglicht der *bottom-up* Ansatz die Nachbildung von funktionellen Strukturen, wie sie auch in biologischen Systemen vorkommen. Die Bionik hat es sich zur Aufgabe gemacht, natürlich vorkommende Strukturen und Formen zu analysieren und -wenn möglich- in konkrete Anwendungen umzusetzen. Die systematische Suche nach Lösungen für technische Probleme in der Natur ist zwar relativ neu, dennoch war die Natur immer schon eine Quelle der Inspiration für die Entwicklung innovativer Anwendungen. Man denke nur an die Flugmaschinen Leonardo da Vincis. Weitere Beispiele sind der Klettverschluss, dessen Erfindung auf die Beobachtung von Kletten zurückgeht, sowie die Katzenaugenreflektoren, die ebenfalls nach dem Studium des biologischen Vorbildes entstanden sind. Beides sind Erfindungen aus dem frühen 20. Jahrhundert. Ein weiteres -etwas späteres- Beispiel sind informationstheoretische neuronale Netzwerke, die eng an ihre biologischen Korrelate angelehnt sind [25], [26], [27].

In Abbildung 1 ist ein frühes Beispiel für biomimetische Arbeiten in Form der von Vogelflügeln inspirierten Fluggeräte Leonardo da Vincis gezeigt. Einige im Tier- bzw. Pflanzenreich vorkommenden Strukturen mit speziellen Eigenschaften sind ebenfalls in dieser Abbildung dargestellt.

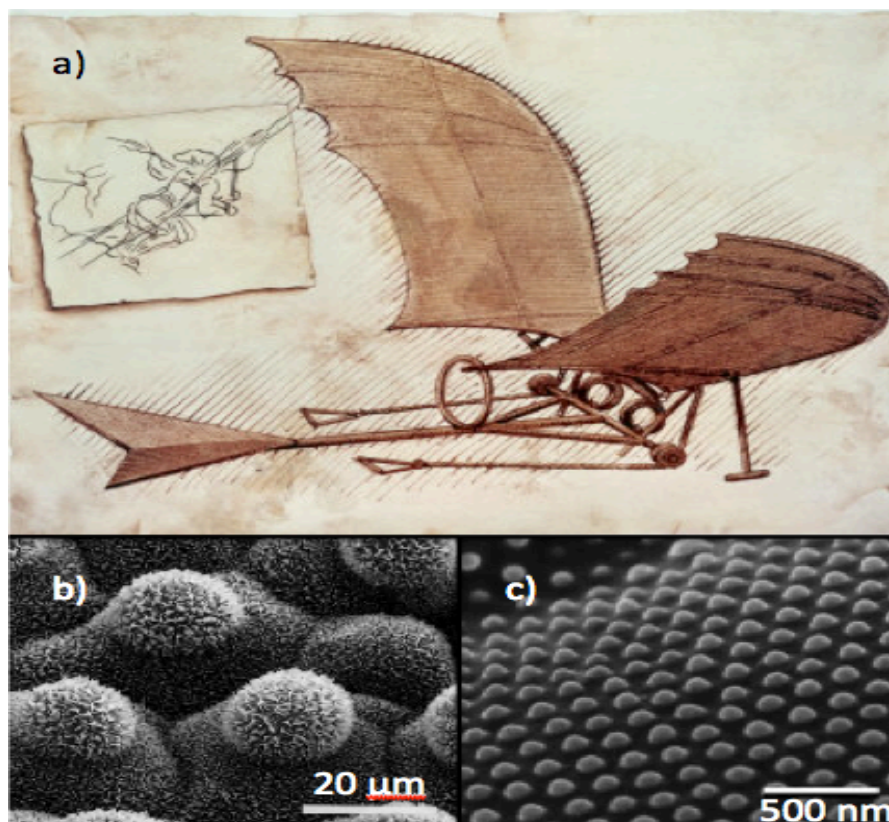


Abbildung 1: Beispiele für biomimetische Anwendungen. Bild a) zeigt eine der frühesten biometischen Studien. Eine Skizze zu einem Fluggerät, dessen Tragflächen von der Form des Vogelflügels abgeleitet wurde (Leonardo da Vinci, ca. 1490). Aufnahme b) ist die hydrophobe, selbstreinigende Nanostruktur auf der Oberfläche eines Blattes von *Brassica oleracea* (Abbildung aus [229]). Aufnahme c) zeigt die antireflektierenden Strukturen auf der Oberfläche eines Auges von *Pseudozizeeria maha* (Abbildung aus [14]).

Die Nanostrukturierung von Oberflächen erlaubt es, Materialien mit ganz neuen Eigenschaften herzustellen. Speziell die Bionik zeigt hier einen Weg auf, neue optische Wirkungen durch eine Oberflächenmodifikation im Nanometerbereich zu erzielen. So wird die Reflexion von Licht an Mediengrenzen durch eine Nanostrukturierung stark unterdrückt. Dies liegt an einem graduellen Brechungsindexübergang, der durch die Strukturierung erzeugt wird. Solche Nanostrukturen wurden zuerst auf den Augen bestimmter Mottenspezies entdeckt und werden daher auch Mottenaugenstrukturen genannt [28].

Künstliche Mottenaugenstrukturen wurden mit einer Vielzahl an Verfahren und auf unterschiedlichsten Substraten hergestellt. Eine der frühesten theoretischen Untersuchungen hierzu stammt von Southwell [29]. Die antireflektive Wirkung von künstlichen subwellenlängen Strukturen wurde dann experimentell unter anderem in [30] bestätigt. Hier wurden lithographisch binäre Säulenstrukturen auf Silizium hergestellt. Aufgrund der durch die Herstellungsmethode bedingten Einschränkungen waren die Abstände der Strukturen jedoch zu groß für eine Wirkung im sichtbaren Bereich. Sie wiesen aber eine reduzierte Reflexion im Infraroten auf. Antireflektive Wirkung auf Silizium und im sichtbaren Wellenlängenbereich wurde unter anderem in [31] beschrieben. Hier konnte der Strukturabstand durch die Verwendung von Interferenzlithographie auf 260 nm verringert werden. Dadurch wurde eine Restreflexion von unter 5% im Bereich um 700 nm erreicht. Breitbandigere Entspiegelungen, die den gesamten sichtbaren Bereich umfassen, wurden später unter anderem in [32] beschrieben. Hier wurden mittels Elektronenstrahlolithographie und anschließend reaktiven Ionenätzen kegelförmige Strukturen mit einem Abstand von 150 nm in Silizium geschrieben. Mit diesen Strukturen konnte die Restreflexion im Bereich zwischen 200 nm und 1000 nm auf unter 3% verringert werden. Die Fabrikation von Mottenaugenstrukturen auf Quarzglas anstatt auf Silizium und auf gekrümmten Oberflächen, wie z.B. Mikrolinsen, wurde in [33] beschrieben. Nach der Herstellung von Mottenaugenstrukturen auf Silizium und Glas wurden auch exotischere Materialien wie z.B. GaSb, dass für thermovoltische Anwendungen genutzt wird, strukturiert [34]. Damit war gezeigt, dass Mottenaugenstrukturen auf verschiedensten Materialien und bis hinein in den sichtbaren Bereich hergestellt werden können. Weitere Forschungen konzentrierten sich im Folgenden auf spezielle Anwendungsbereiche. Hier sind unter anderem LEDs zu nennen. In [35] wurden organische Leuchtdioden in eine Siliziummatrix mit periodische Lochstruktur eingebettet. Dies resultierte in einer Säulenstruktur der organischen LED und erhöhte so die Lumineszenz durch eine Verringerung der Reflexion um etwa den Faktor 3. In [36] wurde hingegen die SiC Deckschicht einer Halbleiter LED direkt strukturiert. Dadurch konnte bei einer Peakwellenlänge von 478,5 nm die Extraktionseffizienz um ca. das 3,8 fache gesteigert werden. Auch bei der Anwendung in Solarzellen ermöglichen Mottenaugenstrukturen eine erhöhte Effizienz. Dies liegt vor allem an der hohen Wirkung auch unter großen Einfallswinkeln. In [37] wurden Mottenaugenstrukturen auf Silizium gezeigt, die auch unter einem Einfallswinkel von 60° nur eine Restreflexion von unter 8% im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1000 nm aufwiesen. Eine Effizienzsteigerung durch die Verwendung einer mit Mottenaugenstrukturen versehenen Deckschicht lässt sich auch bei organischen Solarzellen erzielen. So wurde in [38] die maximale externe Quanteneffizienz um bis zu 3,5 % erhöht. Ein weiteres Anwendungsgebiet künstlicher Mottenaugenstrukturen sind optische Linsen. Werden diese mit klassischen Schichten entspiegelt, weisen sie oft eine verfälschte Farbwiedergabe durch eine Blaufärbung auf. In [39] wurden Mottenaugenstrukturen mit antireflektiver Wirkung im sichtbaren Wellenlängenbereich gezeigt, die außerdem eine verbesserte Farbechtheit aufweisen. Hierzu wurden neben dem Einfluss des Strukturabstandes auch der Einfluss der Form, der Art des Gitters und der Höhe untersucht. Der Vergleich von einem hexagonalen mit einem quadratischen Gitter ergab eine etwas höhere Transmission unter senkrechtem Einfall bei einem hexagonalen Gitter, jedoch eine etwas geringere Transmission unter höheren Einfallswinkeln. Ein ganz ähnliches Bild ergab sich für den Vergleich von quadratischen mit zylinderförmigen Strukturen. Allgemein war der Effekt des

Strukturabstandes und der Form auf die Farbechtheit relativ gering. Die Höhe der Strukturen hat sich jedoch als entscheidend herausgestellt und durch eine Optimierung der Strukturhöhe konnte so die Farbwiedergabe deutlich verbessert werden. Ein weiteres Feld, in dem Mottenaugenstrukturen erfolgreich angewandt worden sind, stellen Polymeroptiken dar. Hierzu wurden in [40] optische Elemente aus PMMA einem Plasma ausgesetzt. Dies führte zur Ausbildung von selbstorganisierten, stochastisch angeordneten Mottenaugenstrukturen. Dadurch wurde die Transmission bei einer Wellenlänge von ca. 550 nm um bis zu 7% erhöht. Polymeroptiken lassen sich aber auch direkt durch Prägen strukturieren. Dies wurde in [41] gezeigt. Hierzu wurde eine Vorlage durch einen reaktiven Ionenätzprozess mit einer stochastischen Nanostruktur versehen. Die Struktur dieser Vorlage wurde dann durch UV-Nanoimprintlithographie auf ein Substrat übertragen. So wurde die Reflexion von Polycarbonat von 10,2% auf 7,7 % verringert. Nicht nur im Sichtbaren, auch in einem ganz anderen Wellenlängenbereich, der Terahertzoptik, lassen sich die antireflektiven Eigenschaften von Mottenaugenstrukturen nutzen. In [42] wurde beispielsweise gezeigt, dass Mottenaugenstrukturen mit einer Periode von 100 μm und einer Tiefe von 200 μm die Transmission von Topas[®] im Terahertzbereich signifikant erhöhen.

Für die Herstellung von Mottenaugenstrukturen wurden unterschiedlichste Techniken verwendet. Speziell Methoden, die auf Selbstorganisation beruhen, ermöglichen üblicherweise eine großflächige und kostengünstige Herstellung. Eine der ersten Ansätze hierzu war die Verwendung von selbstorganisierten Nanoporen in Aluminiumoxid, gefolgt von einem Ätzschritt [43]. Dabei wurden stochastische Mottenaugenstrukturen mit einer Höhe von ca. 400 nm auf Silizium erzeugt. Dies ermöglichte die Verringerung der Reflexion auf unter 5 %. Eine weitere Möglichkeit, Selbstorganisation zur Fabrikation von Mottenaugenstrukturen zu verwenden, besteht in der Maskierung durch Kolloide. Dies wurde unter anderem in [44] gezeigt. Hierzu wurden sphärische Polystyrolnanopartikel auf einen Siliziumwafer aufgebracht und das Substrat anschließend mit einem reaktiven Ionenätzprozess strukturiert. Verbliebene Polystyrolnanopartikel wurden anschließend chemisch entfernt. Hierdurch konnte die Reflexion von Silizium bei einer Wellenlänge von 600 nm auf unter 8% verringert werden. Polymerbasierte Nanopartikel werden allerdings normalerweise in einem Plasma schnell entfernt und eignen sich deswegen nicht für aggressive Ätzprozesse, wie sie z.B. für GaAs nötig sind. Die Strukturierung dieses Materials durch ein kolloides Verfahren mit anschließendem Ätzprozess wurde dennoch in [45] gezeigt. Hierfür wurden statt polymerbasierten Nanopartikeln SiO₂-Nanopartikel verwendet. Diese wurden während des Ätzvorgangs jedoch ebenfalls nicht völlig geätzt und sind deshalb nach dem Ätzprozess mit Flusssäure entfernt worden. Die mit dieser Methode hergestellten Mottenaugenstrukturen reduzierten die Reflektivität eines GaAs-Wafers von über 30% auf unter 3% bei einer Wellenlänge von 600 nm. Auf weitere Herstellungsverfahren für Mottenaugenstrukturen wird in Kapitel 5.1 noch näher eingegangen.

2. Methoden

Um Strukturen auf der Nanoebene herzustellen bzw. zu untersuchen, benötigt man naturgemäß spezielle Techniken und Hilfsmittel. Dabei ist die Unterscheidung zwischen Methoden zur Untersuchung und Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen nicht immer klar zu treffen. Elektronenmikroskope können beispielsweise sowohl zur Untersuchung, als auch Strukturierung von Substraten (Elektronenstrahlolithographie [46], [47]) verwendet werden. Trotzdem wird nachfolgend aus Gründen der Übersichtlichkeit zwischen Herstellungs- und Analysemethoden unterschieden.

Da die optische Mikroskopie für Strukturen im Nanometerbereich aufgrund der optischen Auflösungsgrenze nicht geeignet ist, muss auf alternative Methoden zurückgegriffen werden. Hierfür stehen zahlreiche Techniken zur Verfügung. Eine Herangehensweise ist die Verwendung von kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung, wie Röntgenstrahlung [48] oder die Verwendung von extrem kurzwelligen Materiewellen, wie z.B. Elektronen (SEM, TEM siehe Kapitel 2.2.1). Im Falle von Elektronenstrahlen lässt sich so eine atomare Auflösung, wie in Abbildung 2 gezeigt, erzielen. Aber auch bei der Verwendung von sichtbarem Licht existieren Möglichkeiten, die Auflösungsgrenze zu umgehen. Hier seien exemplarisch die Nahfeldmikroskopie [49] und STED (engl. „*stimulated emission depletion*“) [50] genannt. Eine weitere Möglichkeit ist, auf die Verwendung von elektromagnetischen Wellen als „Primärsonde“ zu verzichten und stattdessen direkt mechanisch mit dem zu untersuchenden Objekt zu interagieren. Durch die Nutzung einer mechanischen Probe (engl. „*cantilever*“) in der Rasterkraftmikroskopie lässt sich eine laterale Auflösung im atomaren Bereich erreichen.

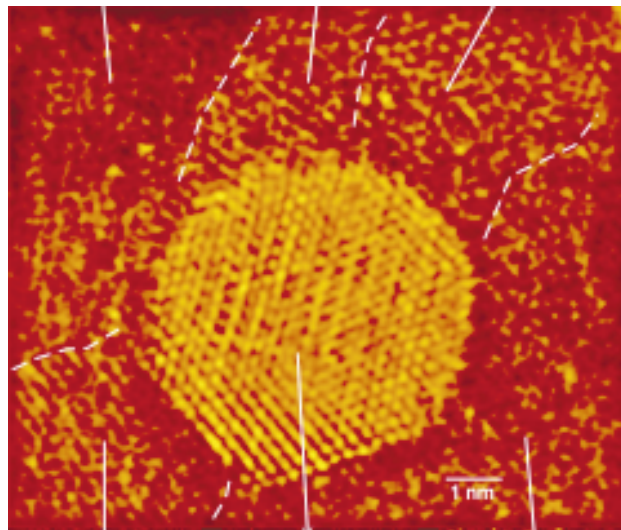


Abbildung 2: Hochauflösende TEM-Aufnahme einer Insel aus Goldatomen. Auf dieser Abbildung ist eine atomar aufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme einiger Goldatome zu sehen, die einen Nanopartikel bilden. Die obige Abbildung wurde aus [66] entnommen.

Um nicht nur die Struktur eines Materials abzubilden, sondern auch seine chemische Zusammensetzung zu untersuchen, sind weitere Methoden nötig. Ein verbreitetes Verfahren hierzu ist die Massenspektrometrie [51], [52] mit zahlreichen Varianten, wie z.B. der Temperatur-programmierten Desorption (engl. „*thermal desorption spectroscopy*“ -TDS [53]). Massenspektrometrische Methoden eignen sich aber vorrangig für organische Verbindungen, die verhältnismäßig leicht in die Gasphase zu überführen sind.

Eine andere Möglichkeit Aufschluss über die chemische Zusammensetzung von Materialien zu gewinnen, ohne diese vorher in die Gasphase überführen zu müssen, ist die Absorptionsspektroskopie [54]. Da diese auf der Absorption von Licht durch Anregung von Schwingungszuständen beruht, ist sie jedoch je nach Material auf verhältnismäßig dicke Schichten (typischerweise >50 nm) angewiesen und damit nur bedingt für Anwendungen im Rahmen der Nanometerskala geeignet. Dieses Problem kann mit oberflächenspezifischer Spektroskopie, die auf nichtlinearen Effekten beruht, umgangen werden. Ein Beispiel hierfür ist die Summenfrequenzspektroskopie (engl. „*sum frequency generation spectroscopy*“ - SFG [55], [56]).

Es existieren aber auch spektroskopische Methoden, die nicht auf sichtbarem Licht, sondern auf anderen Teilen des Spektrums basieren. Hier sind vor allem Anwendungen, die im Röntgenspektrum operieren, zu nennen. Bei der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. „*energy-dispersive X-ray spectroscopy*“ - EDX [57]) wird eine Probe durch einen Elektronenstrahl angeregt und die charakteristischen Wellenlängen der Röntgenfluoreszenz bestimmt. Bei der Photoelektronenspektroskopie (engl. „*x-ray photoelectron spectroscopy*“ - XPS) hingegen wird die Energie von durch Röntgenstrahlung herausgeschlagenen Elektronen bestimmt und so auf die charakteristische Bindungsenergie geschlossen. Auf einem anderen Ansatz beruht die Elektronenenergieverlust Spektroskopie (engl. „*electron energy loss spectroscopy*“ - EELS). Hierbei wird der Verlust an kinetischer Energie aufgrund von inelastischer Streuung beim Durchgang eines Elektronenstrahls durch eine Probe bestimmt und somit auf die vorhandenen Elemente/Bindungen geschlossen.

Die Techniken zur Herstellung von Strukturen im Nanometerbereich sind ähnlich vielfältig wie die Analyse-/Untersuchungstechniken für diesen Größenordnungsbereich. Bereits genannt wurde die Photolithographie [10], [11]. Hiervon existieren ebenfalls mehrere Varianten, die auf anderen Wellenlängen basieren, wie die Röntgenlithographie, oder die Elektronenstrahlolithographie [48], [47]. Unabhängig von der Wellenlänge wird bei diesen Methoden zuerst eine als Maske dienende Zwischenschicht (Photolack) belichtet. Durch die Strahlungsexposition wird bei den meisten Lacken der Grad der Polymervernetzung (engl. „*crosslinking*“) verändert. Das hat zur Folge, dass der Lack entweder an den belichteten Stellen (negativ Lack) oder an den nicht belichteten Stellen (positiv Lack) resistent gegenüber bestimmten Lösungsmitteln wird. Nicht auf Belichtung beruhende Techniken verwenden, ähnlich wie bei der Rasterkraftmikroskopie, mechanische Proben um das Substrat oder eine Lackschicht zu strukturieren. Auch im Bereich der selbstassemblierenden Masken existieren eine Vielzahl von Varianten. Dazu zählen unter anderem die Verwendung von Kolloiden in Lösungen, die sich nach dem Abtrocknen des jeweiligen Lösungsmittels in einer dichten Kugelpackung anordnen [58], [59], [60]. Weitere Möglichkeiten sind das Erzeugen von geordneten Nanoporen in Aluminiumoxid (engl. „*anodic aluminium oxide*“ - AAO) [61], [62] durch die elektrochemische Oxidation oder das Ausnutzen von verschiedenartigen Polymerblöcken zur Formung von selbstassemblierten Strukturen bei der mizellaren Blockcopolymer Nanolithographie.

Die Struktur der als Maske dienenden Zwischenschicht wird anschließend auf das Substrat übertragen. Hierzu wird in der Regel ein Ätzprozess verwendet. Man unterscheidet hierbei zwischen Nassätzen [63], [64], [65] und Trockenätzen (siehe Kapitel 2.3.2). In ersterem Fall wird das Substrat mit der Maske in einem chemischen Bad geätzt. Im zweiten Fall wird das Substrat in einem Plasma geätzt. Für beide Methoden existieren wiederum mehrere Varianten. Im Bereich der Trockenätzmethoden ist der wichtigste Vertreter das reaktive Ionenätzen (engl. „*reactive ion etching*“ - RIE).

In Abbildung 3 sind einige Beispiele für Strukturen gezeigt, die mit Hilfe von reaktivem Ionenätzen erzeugt worden sind.

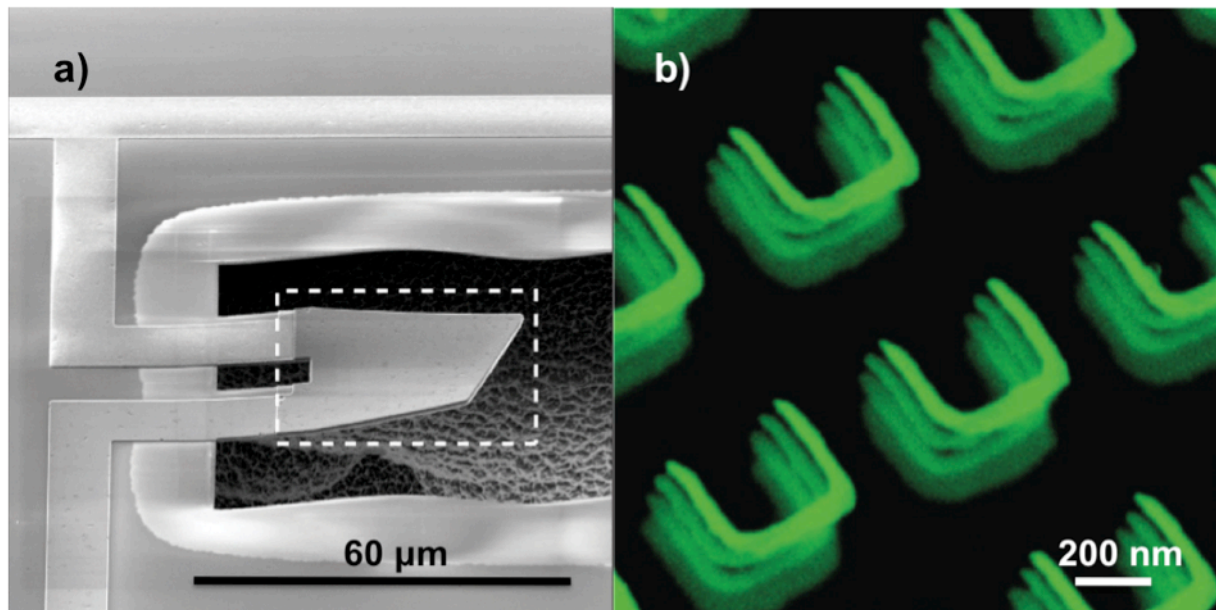


Abbildung 3: Beispiele für Mikro-/Nanostrukturen in der Grundlagenforschung. In Abbildung a) ist eine u.a. im RIE-Verfahren produzierte Feder zu sehen, die an ein supraleitendes QBit angekoppelt (nicht zu sehen) wurde. Mit diesem Aufbau erfolgte erstmals der Nachweis eines quantenmechanischen Grundzustandes in einem makroskopischen Resonator (entnommen aus [222]). Abbildung b) zeigt einen Stapel sogenannter Split Ring Resonatoren (SRR) aus Gold. Strukturen dieser Art zeigen bei bestimmten Wellenlängen negative Permittivität und negative Permeabilität. Wenn in einem Wellenlängenbereich beide negativ sind, so erhält man ein Metamaterial mit negativem Brechungsindex (Originalabbildung in [227]).

2.1 Bildgebende Verfahren

2.2.1 Elektronenmikroskop

Eine der ersten Entwicklungen, die optische Auflösungsgrenze zu umgehen, war das 1931 hauptsächlich vom deutschen Physiker Ruska gebaute Elektronenmikroskop. Hierbei wird zur Untersuchung der Probe nicht mehr sichtbares Licht, sondern ein Elektronenstrahl verwendet. Mit modernen Geräten sind damit Auflösungen bis in den Sub-Nanometerbereich möglich [66], [67]. Die Wellenlänge der verwendeten Elektronenstrahlung würde theoretisch sogar Auflösungen im subatomaren Bereich ermöglichen, jedoch ist die präzise Fokussierung von Elektronenstrahlen durch elektrostatische bzw. elektromagnetische Linsen noch immer ein technisches Problem. Sphärische und chromatische Abberation -analog zu den ebenso genannten Effekten in optischen Mikroskopen- sind hierbei hauptsächlich für die Limitation der Auflösung verantwortlich. Bei einer perfekt fokussierenden Linse werden parallel zur Linsenachse einfallende Strahlen exakt in den Brennpunkt fokussiert. Liegt sphärische Aberration vor, so ist der Brennpunkt nicht mehr länger kreisförmig, sondern ähnelt einem Ellipsoid. Dadurch ergibt sich ein Verlust an Bildschärfe.

Die in einem Elektronenmikroskop üblicherweise verwendeten Elektronenquellen basieren entweder auf Feldemission oder auf Glühemission. Dabei erhält man trotz Geschwindigkeitsfilter keinen völlig monoenergetischen Elektronenstrahl. Zur Fokussierung dieses Elektronenstrahls werden unter anderem elektrostatische Linse verwendet. Sie bestehen im einfachsten Falle aus drei Lochblenden. Dabei liegt die mittlere Blende auf einem anderen Potential, als die beiden äußeren. Chromatische Abberation wird dadurch verursacht, dass Elektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie von der elektrostatischen Linse unterschiedlich stark fokussiert werden. Dies führt - wie bei der sphärischen Aberration - zu einem Verlust an Bildschärfe und damit zu einem geringeren Auflösungsvermögen.

Elektronenmikroskope werden üblicherweise grob in folgende Klassen eingeteilt:

- Transmissionselektronenmikroskope (TEM)
- Rasterelektronenmikroskope (REM)

Die Einteilung der Mikroskope erfolgt nach der Position der Probe in Bezug auf den Detektor. In Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) wird die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Bei diesen Mikroskopen befindet sich der Detektor also nach/unter der Probe. Transmissionselektronenmikroskope sind konstruktionsbedingt teurer und verwenden generell auch höhere Beschleunigungsspannungen als Rasterelektronenmikroskope (typischerweise $>100\text{kV}$). Sie erfordern, unter anderem wegen den tieferen Arbeitsdrücken, eine aufwändigere Einschleusung. Im Gegenzug ermöglichen sie höhere Auflösungen und sogar orts aufgelöste Spektroskopie (EELS). Zudem ist eine aufwändige Probenpräparation nötig, da nur sehr dünne Präparate untersucht werden können, um eine ausreichende Transmission des Elektronenstrahls sicherzustellen.

Bei Rasterelektronenmikroskopen befindet sich der Detektor nicht hinter der Probe, sondern vor der Probe. Bei diesen Elektronenmikroskopen wird also nicht der direkt durch die Probe hindurchgehende, primäre Strahl zur Bildgebung verwendet. Die Beschleunigungsspannung ist typischerweise wesentlich geringer als bei Transmissionselektronenmikroskopen (zwischen 1 und 30 kV). Ein weiterer Unterschied von Rasterelektronenmikroskopen zu Transmissionselektronenmikroskopen ist, dass die Probe im REM punktwise abgerastert wird. Jedoch existieren mittlerweile auch Rastertransmissionselektronenmikroskope, so dass diese Unterscheidung nicht immer zutreffend ist.

2. Methoden

Der die Probe abtasternde Elektronenstrahl des REMs wechselwirkt mit dieser durch Streuung. Abhängig von der Ordnungszahl des Substrates wird ein Teil der auf die Probenoberfläche treffenden Primärelektronen elastisch rückgestreut (Rückstreuelektronen). Außer elastischer Streuung treten auch inelastische Wechselwirkungen auf, die unter anderem zu Sekundärelektronen führen. Hiermit werden Elektronen bezeichnet, die durch eintreffende Primärelektronen aus der äußeren Schale von Probenatomen herausgeschlagen wurden.

Sekundärelektronen, welche die Probe unter einem sehr spitzen Winkel verlassen, werden mit dem Inlense-Detektor detektiert (siehe Abbildung 4). Da die Detektion aber parallel zur Probenebene und in relativer Nähe des Primärelektronenstrahlenganges (siehe Abbildung 4) stattfindet ist die topographische Information begrenzt. Um nähere Informationen zur Probentopographie zu erhalten eignen sich Elektronen, welche die Probe in einem stumpferen Winkel verlassen, besser. Zu ihrem Nachweise wird der sogenannte SE2-Detektor (siehe Abbildung 4) verwendet. Außerdem kann zur Gewinnung von Informationen über die Oberflächengeometrie die Probe gekippt werden. Um Elemente mit unterschiedlicher Ordnungszahl im REM besser unterscheiden zu können, wird der BSE-Detektor genutzt. Er weist rückgestreute Elektronen nach, die aufgrund der Ordnungszahlabhängigkeit einen großen Materialkontrast im aufgenommenen Bild ermöglichen. Die Position der Detektoren und der Aufbau eines REM ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

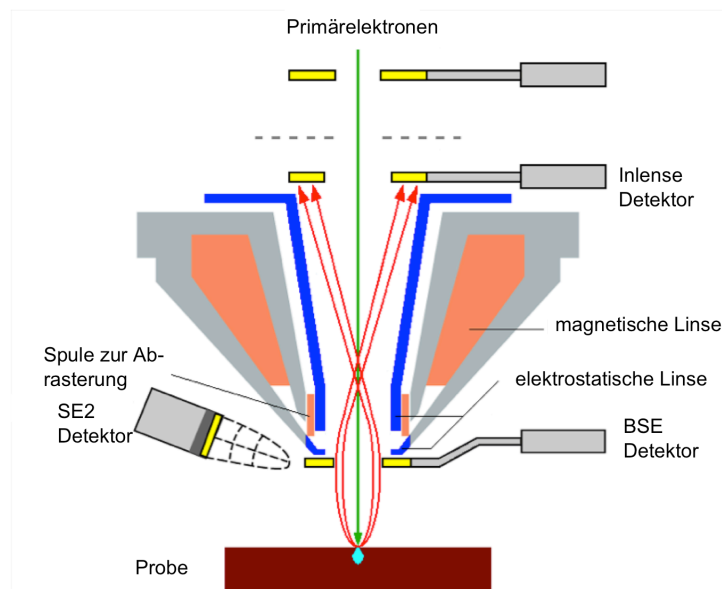


Abbildung 4: Schematischer Aufbau und Position der Detektoren im REM. In dieser Abbildung ist der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops und die Position der jeweiligen Detektoren dargestellt. Das hier gezeigte Schema wurde aus [231] entnommen.

Für diese Arbeit wurde ein Gemini 55 Ultra Elektronenmikroskop der Firma Carl Zeiss AG (Jena) verwendet. Für die Betrachtung nichtleitender Proben ist es nötig, diese vorher mit einer leitenden Schicht zu versehen um lokale Aufladungen zu vermeiden. Dazu wurde ein Med 020 Coating System der Firma Leica Mikrosysteme (Wetzlar) verwendet. Dieses Gerät ermöglicht sowohl die Bedampfung mit Kohlenstoff als auch das Besputtern mit metallischen Filmen.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit entstandenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden als leitfähige Schicht entweder dünne Kohlenstofffilme (Dicke < 5 nm) aufgedampft oder eine Haftvermittlungsschicht aus Titan (Dicke < 5 nm) gefolgt von einer 10 nm dicken Goldschicht aufgesputtert.

2.1.2 Rasterkraftmikroskop (engl. „*atomic force microscope*“ – AFM)

Das Rasterkraftmikroskop wurde 1986 von G. Binning, C. Quate und C. Gerber entwickelt [68], [69], [70]. Das Arbeitsprinzip basiert dabei auf der Verwendung einer extrem feinen Spitze, die an einem Federarm aus Silizium oder Siliziumnitrid (engl. „*cantilever*“) befestigt ist [71], [72], [73], [74]. Dieser Federarm kann durch Piezoaktuatoren über eine Probe gerastert werden. Die Auslenkung des Federarms wird durch ein Lasersystem vermessen. Der Laserstrahl wird vom *Cantilever* reflektiert und die Deflektion des Strahls auf einem CCD-Detektor bestimmt (siehe Abbildung 5). Mit diesem Aufbau lassen sich so Auslenkungen von weniger als einem Nanometer detektieren.

Es werden zwei prinzipielle Betriebsmodi unterschieden:

- Kontaktmodus
- Nichtkontaktmodus

Im Kontaktmodus steht der *Cantilever* in direktem physischen Kontakt mit der Probenoberfläche. Die Topographie der Oberfläche führt zu einer Auslenkung des *Cantilevers*, welche dann aufgezeichnet wird. Hierdurch wirken verhältnismäßig starke Kräfte auf die Probenspitze ein, welche vor allem bei sehr feinen *Cantilevern* die Messung verfälschen können. Andererseits befindet sich auf jeder Probe in Luft ein wenige Nanometer dünner Wasserfilm. Dessen Einfluss auf die Messung wird im Kontaktmodus minimiert.

Im Nichtkontaktmodus befindet sich der *Cantilever* oberhalb der Probe. Im oft benutzten, sog. *tapping-mode*, wird der *Cantilever* mit einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt [75]. Treten Wechselwirkungskräfte zwischen *Cantilever* und Probe auf, so ändern sich sowohl Amplitude als auch Phase der erzwungen Schwingung. Diese Methode ist robuster gegenüber einer größeren Oberflächenrauheit und auch unempfindlicher gegen eine zu Messverfälschungen führende Verformung der Spitze des *Cantilevers*.

Mit dem Messprinzip, das dem Rasterkraftmikroskop zugrunde liegt, lassen sich genaue topographische Informationen über die Probenoberfläche erhalten. Weiterhin lässt sich nicht nur die Substratoberfläche topographisch abrastern, sondern auch Kräfte im Nano- bzw. Pikonewtonbereich können gemessen und erzeugt werden. Die daraus resultierenden Kraftkurven lassen vielfältige Rückschlüsse auf die mechanischen Eigenschaften des Substrates zu. So kann z.B. das E-Modul eines Substrates oder die Adhäsionsstärke von Zellen bestimmt werden [76], [77]. Allerdings weist die Messung in einem Rasterkraftmikroskop auch einige Nachteile auf. So ist die Messung generell wesentlich zeitaufwändiger und bauartbedingt hängt die Auflösung auch in großem Maße von dem verwendeten *Cantilever* ab. Ist der Abstand der zu untersuchenden Strukturen gering und das Aspektverhältnis hoch, ist ein geeigneter *Cantilever* mit einem mindestens ebenso hohen Aspektverhältnis der Spitze nötig. Ist der Durchmesser der Spitze zu hoch, so wird anstatt der Probentopographie die Topographie der Spitze des *Cantilevers* vermessen (siehe Abbildung 6).

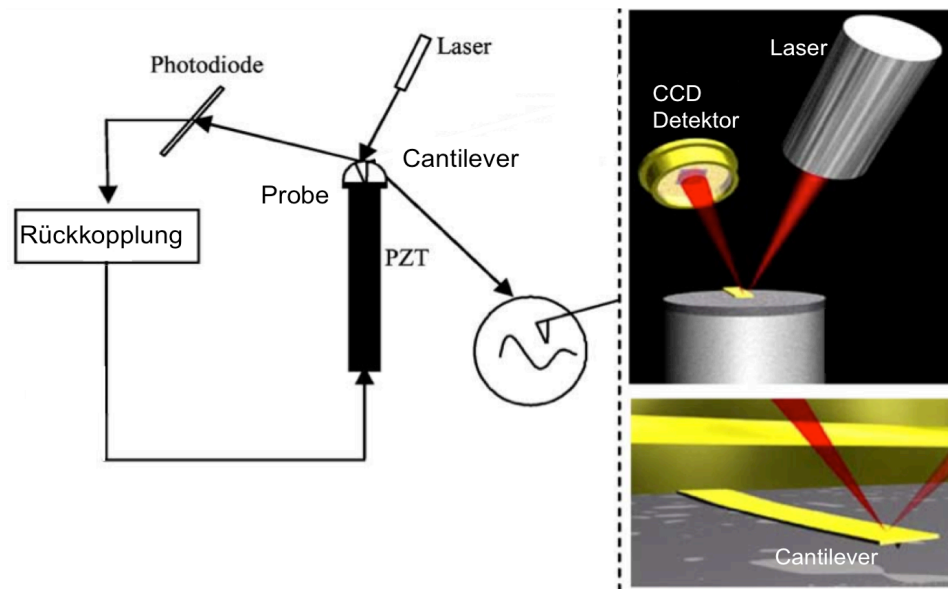


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines AFMs. Der linke Bildteil zeigt den typischen Regelkreis aus Detektion und Rückkopplung eines AFMs. Der rechte Bildteil zeigt in 3-dimensionaler Darstellung den Detektionsteil aus Laser, *Cantilever* und Positionssensor. Im unteren Teil ist der *Cantilever* vergrößert dargestellt. Die gezeigte Abbildung stammt aus [71].

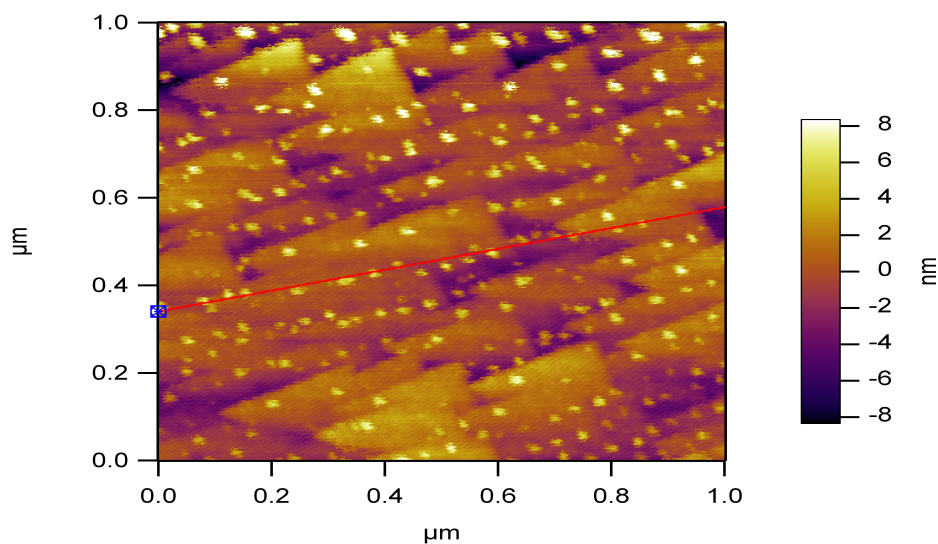


Abbildung 6: AFM-Messung mit unpassendem Cantilever. Diese Aufnahme zeigt das Resultat einer AFM-Messung mit einem *Cantilever*, dessen Spitze nicht fein genug ist, um eine Säulenstruktur aufzulösen. Die auf dem Bild zu erkennende Struktur aus Dreiecken entspricht nicht der topographischen Struktur der Probe, sondern ist lediglich die Konvolution der Spitze des *Cantilevers* mit der Proben topographie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Rasterkraftmikroskop MFP-3D der Firma Asylum Research (Santa Barbara, USA) und ein Nano Wizard II von JPK Instruments (Berlin) verwendet.

2.2 Analytische Verfahren

2.2.1 Photoelektronenspektroskopie (engl. „X-Ray Photoelectron Spectroscopy“ – XPS)

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird monochromatische Röntgenstrahlung in einer Röntgenkathode erzeugt [78], [79]. Das Substrat wird dann mit dieser Strahlung belichtet und durch den Photoeffekt werden Elektronen aus dem Substrat herausgelöst. In einem Detektor wird anschließend die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen bestimmt. Die kinetische Energie (E_{kin}) ergibt sich aus der Energie der Röntgenquanten ($h\nu$), abzüglich der zu leistenden Austrittsarbeit (Φ) und der Bindungsenergie (E_B) nach Formel 2:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2)$$

Da die Bindungsenergie der Elektronen eine charakteristische Größe für jedes Element ist, lässt sich hieraus die elementare Zusammensetzung einer Probe bestimmen. Weiterhin wird die Bindungsenergie auch durch die vorliegende Bindung beeinflusst. So lässt sich also nicht nur die Elementzusammensetzung, sondern auch die Natur der chemischen Bindungen erfassen [80], [81], [82]. In Abbildung 7 ist die Funktionsweise der Photoelektronenspektroskopie schematisch zusammengefasst.

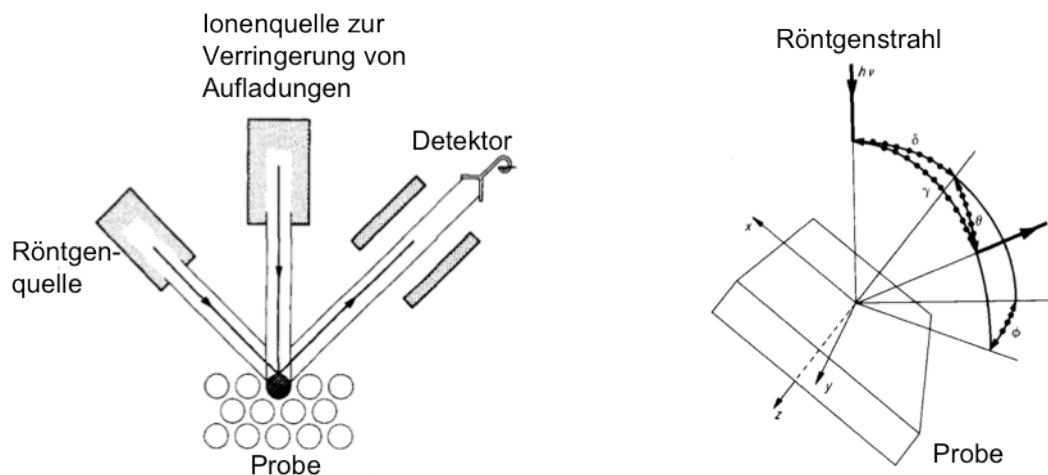


Abbildung 7: schematische Übersicht XPS. Die obige Abbildung zeigt im linken Bildteil einen schematischen Überblick über die Funktionsweise eines XPS. Im rechten Bildteil ist das Kippen der Probe gezeigt, das eine tiefenabhängige chemische Analyse ermöglicht [220], siehe hierzu auch den nachfolgenden Absatz. Die obige Abbildung stammt aus [220].

Da die herausgelösten Photoelektronen nur eine begrenzte Reichweite (je nach Material typischerweise < 10 nm) haben, ist die Photoelektronenspektroskopie eine Methode zur oberflächennahen Spektroskopie. Durch kippen der Probe und die damit verbundene Änderung des Einfallswinkels kann jedoch die Eindringtiefe der Elektronen variiert werden und somit lässt sich eine tiefenabhängige (wenn auch oberflächennahe) Charakterisierung erreichen. Da Aufladungen bei nichtleitenden Proben die Messung verfälschen, wird bei Dielektrika, wie z.B. SiO_2 , oft eine Ionenquelle verwendet, um Aufladungseffekte zu reduzieren. Dennoch muss in den meisten Fällen noch eine Kalibrierung auf eine bekannte Referenzenergie durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Thetaprobe System (Thermo VG Scientific, Waltham, USA) mit monochromatischer $\text{Al K}\alpha$ Strahlung ($h\nu = 1486.68$ eV) verwendet. Peaks wurden nach Abzug des Untergrunds (Shirley) mit einer Gauss-Lorentzfunktion angefitet.

2.2.2 Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (engl. „*Electron Energy Loss Spectroscopy*“ – EELS)

Die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie basiert auf der Transmissionselektronenspektroskopie (siehe Kapitel 2.2.1) [81], [83], [84]. Hierbei wird der Elektronenstrahl jedoch nicht zur Bildgebung verwendet, vielmehr wird der Energieverlust der Primärelektronen beim Durchgang durch die Probe bestimmt. Dieser Energieverlust rührt von inelastischen Stößen der Elektronen mit den Elektronenschalen der Probenatome. Diese inelastischen Stöße werden beispielsweise durch Phononen- oder Plasmonenanregungen, sowie durch Bandübergänge und Ionisationen verursacht. Vor allem der Energieverlust durch Ionisation, speziell der inneren Schale, ermöglicht es, auf die enthaltenen Elemente und deren Oxidationsstufe zu schließen. Die Hauptvorteile gegenüber der Photoelektronenspektroskopie sind die höhere Empfindlichkeit, sowie die Möglichkeit spektroskopische Messungen ortsaufgelöst im Nanometerbereich durchzuführen. In Abbildung 8 ist ein Beispiel für eine sehr hohe Ortsauflösung exemplarisch dargestellt. Hier wird die Plasmonenspur eines hochenergetischen Elektrons beim Durchgang durch Aluminium gezeigt.

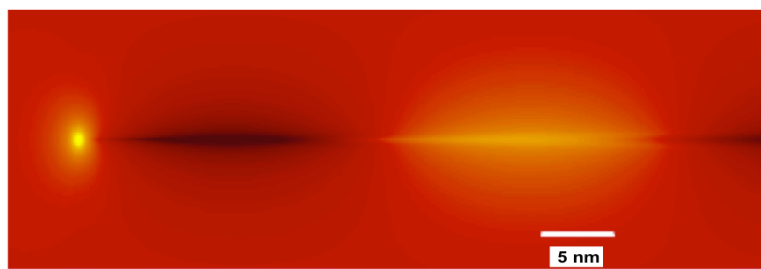


Abbildung 8: Anwendungsbeispiel für EELS. Die obige Abbildung zeigt die aus den vermessenen dielektrischen Eigenschaften rekonstruierte Plasmonenspur eines Elektrons. Das 100keV Elektron (heller Punkt links) zieht beim Durchgang durch Aluminium eine Spur abwechselnd niedriger (dunkel) und hoher (hell) Raumladung hinter sich her (Abbildung aus [84]).

In der vorliegenden Arbeit wurden EELS - Messungen an einem VG Scienta (Uppsala, Schweden) HB 501 UX STEM mit 100 kV Beschleunigungsspannung und dem Elektronenenergieverlustspektrometer Enfina UHV der Firma GATAN (München) durchgeführt.

2.3 Methoden zur Nanostrukturierung

2.3.1 Mizellare Blockcopolymer Nanolithographie (engl. „*Block Copolymer Micellar Nanolithography*“ - BCML)

Mit photolithographischen Techniken Auflösungen von unter 100 nm zu erreichen ist schwierig. Deswegen sind neue Techniken mit verbesserter Auflösung Gegenstand intensiver Forschung. Eine davon ist die mizellare Blockcopolymer Nanolithographie (BCML) [85], [69], [86], [87], [88], [89]. Mit dieser Methode lassen sich quasi-hexagonal geordnete Nanopartikelmuster aufbringen, die unter anderem katalytische Eigenschaften haben, als Ätzmaste genutzt werden können oder auch als Keim für weitere Wachstumsprozesse, zum Beispiel für Nanonadeln, dienen [90], [91], [92]. Im Falle von Goldnanopartikeln lassen sich außerdem verschiedenste Moleküle mittels einer Thiolbindung an die Goldnanopartikel binden (Funktionalisierung), um so zahlreiche biologische Fragestellungen zu adressieren [93], [94], [95].

Die BCML-Technik basiert auf dem Verhalten von amphiphilen Polymerketten. Werden diese in Lösung gebracht, strebt das resultierende System aus Lösungsmittel und Polymeren danach seine freie Energie zu minimieren. Dies geschieht zuerst dadurch, dass sich diese Moleküle so an der Flüssigkeitsoberfläche orientieren, dass sich der unlösliche Polymerblock aus der Lösung heraus orientiert. Dadurch erreicht die Grenzfläche ein Minimum, da der Kontakt zwischen der unlöslichen Polymerkette und dem Lösungsmittel minimal wird. Auf diesem Effekt basiert auch die Wirkung von Tensiden, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. Wird die Konzentration des amphiphilen Polymers nun weiter erhöht, so tritt ab einer gewissen Konzentration ein Phasenübergang auf, ab dem das System Lösungsmittel – Amphiphil zur Minimierung der Grenzfläche gezwungen ist, eine neue Struktur auszubilden. Im einfachsten Fall sind dies kugelförmige Mizellen. Die spontan auftretende Mizellformung geschieht ab der kritischen Mizellbildungskonzentration (engl. „*critical micelle concentration*“ – CMC), wie in Abbildung 9 dargestellt [96], [97], [98], [99].

Für die Nanolithographie werden amphiphile Blockcopolymere aus zwei oder mehr kovalent gebundenen Blöcken benutzt. Die Nomenklatur folgt den verwendeten Blöcken. Ein Blockcopolymer bestehend aus zwei Blöcken wird z.B. als AB-Diblockcopolymer bezeichnet [100]. Dabei besitzt ein Block meist hydrophile, der andere Block hydrophobe Eigenschaften. Abhängig von verwendeten Lösungsmitteln, Polymeren und Konzentrationen ergeben sich spezifische Morphologien, die in einem Phasendiagramm dargestellt werden können. Die Morphologie wird dabei hauptsächlich durch das Molekulargewicht der einzelnen Blöcke, ihrer Länge und ihrer Wechselwirkung bestimmt. Mischungen von Polymeren und Lösungsmitteln werden durch die Flory-Huggins Theorie modelliert [101], [88]. Hierzu wird das Lösungsmittel-Polymersystem in ein Gitternetz aufgeteilt. Dabei wird jedem Gitterpunkt ein Lösungsmittelmolekül, aber n Polymermoleküle zugeordnet. Mit diesem Modell und einer Molekularfeld Approximation für die attraktiven Wechselwirkungen lässt sich die Änderung der Mischungsenthalpie ΔH_m nach Formel 3 bestimmen:

$$\Delta H_m = kTN_1\phi_2\chi_{12} \quad (3)$$

k ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, N_1 die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle, ϕ_2 der (Gitter-)Volumenanteil des Polymers und χ_{12} ist schließlich der polymerspezifische Flory-Huggins Parameter, der die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel beschreibt. Zusammen mit den bereits erwähnten anderen Faktoren, wie Molekulargewicht und Konzentration lassen sich so verschiedene Morphologien erzielen [102], [103].

Überträgt man die in der Lösung befindlichen Mizellen auf ein Substrat, zum Beispiel durch Eintauchen des Substrates und anschließendes Herausziehen (Tauchbeschichtung – engl. „*dip coating*“), so bildet sich unter geeigneten Bedingungen eine Monolage aus quasi-hexagonal geordneten Mizellen aus. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich AB-Diblockcopolymere bestehend aus Polystyrol und Polyvinylpyridin verwendet (polystyrene - *block* - poly(2-vinylpyridine), kurz: PS-*b*-P2VP). Dabei bildet Polystyrol den unpolaren, hydrophoben und Polyvinylpyridin den polaren, hydrophilen Block. Diese Polymere werden in Toluol eingebracht und anschließend wird das Toluol / Polymergemisch gerührt, bis das Polymer vollständig in Lösung übergegangen ist (typischerweise 24h). Überschreitet die hinzugegebene Menge an Polymer die kritische Mizellbildungskonzentration, so bilden sich spontan Mizellen [102]. Bei den hier verwendeten Polymeren und Konzentrationen bildet sich eine kugelförmige Morphologie aus [80]. Dabei orientiert sich der schlecht im Toluol lösliche Polyvinylpyridin-Block nach innen. Mizellen mit diesem Aufbau werden auch engl. „*reverse micelle*“ genannt. Diese Mizellen bilden in sich abgeschlossene, stabile Nanoreaktoren [104], [105], [106]. In Abbildung 9 ist die Formation von Mizellen aus Polymerblöcken gezeigt.

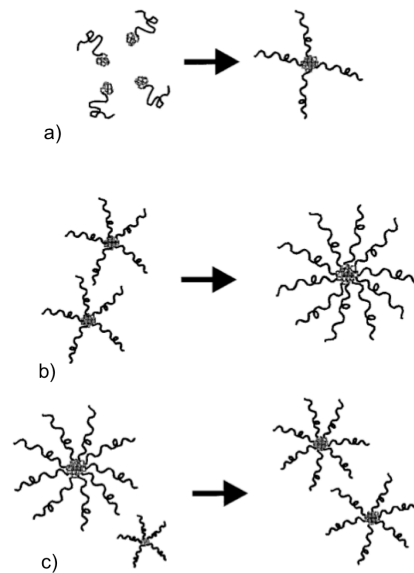


Abbildung 9: Mizellbildung in Lösung. Die Bildung von Mizellen in Lösung ist ein dynamischer Prozess, bei dem folgende Schritte unterschieden werden können: a) Mizellformation aus einzelnen Polymeren, b) Fusion von Mizellen c) Austausch von Polymeren zwischen Mizellen (Abbildung aus [97]).

Ein typisches Phasendiagramm verschiedener Mizellmorphologien ist in Abbildung 10 zu sehen. Nach dem Lösen des Polymeres und der Mizellformation wird der Lösung ein Metallsalz hinzugefügt. Dieses Metallsalz diffundiert nun in den von der Mizelle gebildeten Nanoreaktor [86]. Für die einzelnen Mizellen ergibt sich eine sehr homogene Verteilung der Metallsalzmenge. Dies mündet in einer monodispersen Größenverteilung von mit BCML hergestellten Goldnanopartikelmustern [86], [46], [107]. Die Menge an Metallsalz innerhalb der Mizellen lässt sich durch den in Formel 4 gezeigten Parameter L (engl. „*loading*“) beschreiben:

$$L = \frac{m_{\text{Goldsalz}} \times M_{\text{PS-b-P2VP}}}{m_{\text{PS-b-P2VP}} \times M_{\text{Goldsalz}} \times [\text{Units VP}]} \quad (4)$$

Hierbei bezeichnet m_x die jeweilige Masse, M_x die molare Masse und [Units VP] bezeichnet die Anzahl an Vinylpyridinmonomeren des jeweiligen PVP-Blocks. Letztlich ist der Parameter L also ein Maß für das molare Verhältnis zwischen dem Goldsalz und dem Diblockcopolymer, bezogen auf das einzelne Vinylpyridinmonomer.

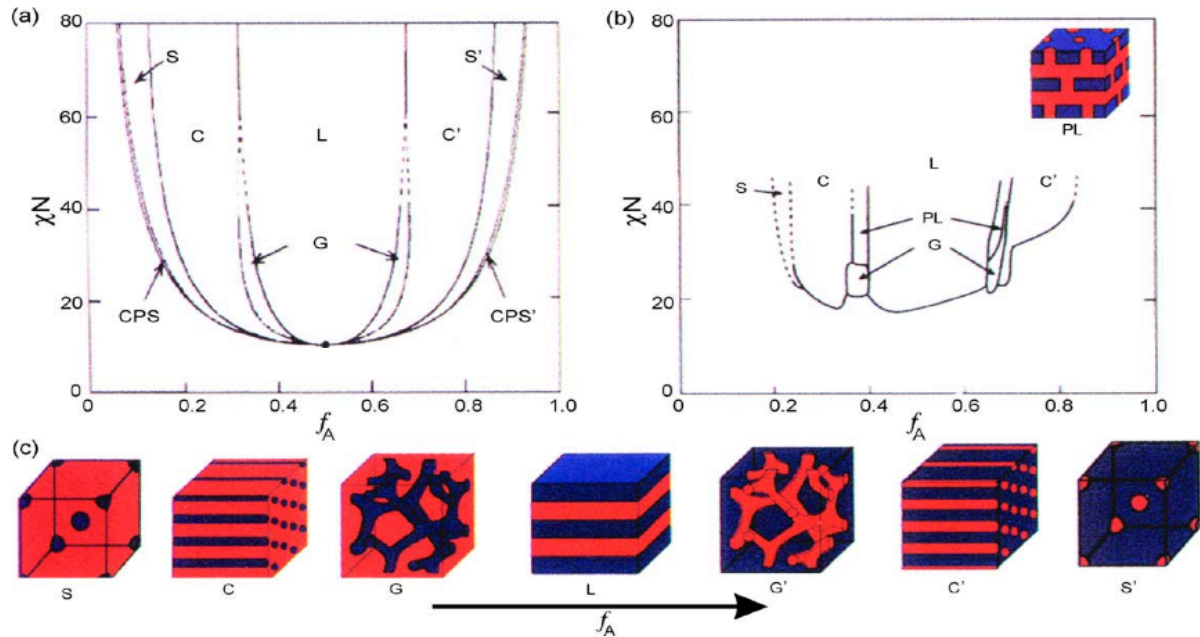


Abbildung 10: Phasenübergänge von Blockcopolymeren. In Abbildung a) sieht man das theoretisch (Flory-Huggins / Mean Field) vorhergesagte Phasendiagramm. In Abbildung b) ist die experimentelle Verifikation gezeigt. c) zeigt das räumliche Aussehen der in a) und b) gezeigten Phasen. Die hier gezeigte Abbildung stammt aus [88].

Das Eindiffundieren von Metallsalz in die Mizelle führt zu einer Neutralisierung des Kernes aus polaren PVP-Blöcken durch AuCl_4^- - Ionen. Dadurch wird die Mizelle weiter stabilisiert. Außerdem ergibt sich hieraus auch eine Verringerung der für die spontane Mizellbildung nötigen Konzentration an Polymer [108].

Es existieren zwei prinzipielle Methoden, um die Mizellenstruktur in Lösung auf ein Substrat zu übertragen. Die erste Möglichkeit besteht in der Tauchbeschichtung, also darin das Substrat in eine mizellare Lösung einzutauchen und langsam wieder herauszuziehen ([88], [109], [105], [110]). Es bildet sich ein dünner Film aus freien Copolymerblöcken, auf dem die eigentlichen Mizellen liegen [1], [86]. Nach dem vollständigen Trocknungsprozess hat sich auf der Substratoberfläche ein quasi-hexagonales Muster aus Mizellen ausgebildet (Abbildung 11).

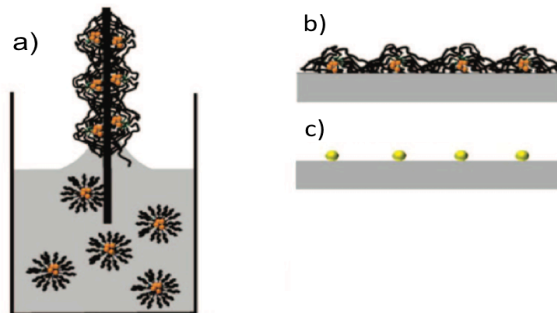


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung. In der obigen Abbildung ist links der Tauchprozess schematisch gezeigt. In Abbildung a) ist der sich ausbildende Meniskus beim Herausziehen des Substrates zu erkennen. In Ausschnitt b) ist die mizellare Monolage, die sich auf dem Substrat nach dem Herausziehen bildet, zu erkennen. In c) ist schließlich der Übergang von der mizellaren Monolage zu Goldnanopartikeln durch Plasmabehandlung gezeigt (siehe Kapitel 2.3.2). Die Abbildung wurde aus [80] übernommen.

Der Abstand zwischen den einzelnen Mizellen wird im wesentlichen durch sterische Beschränkungen -die Größe des äußeren Polystyrolblocks- und Kapillarkräfte [109] bestimmt. Dies eröffnet die Möglichkeit, den mizellaren Abstand durch die Wahl eines Diblockcopolymers mit einem Polystyrolblock geeigneter Länge zu verändern. Dabei sind Abstände zwischen $< 30 \text{ nm}$ [46] und 250 nm [94] möglich. Weiterhin lässt sich auch der Einfluss der Kapillarkräfte nutzen. Die Schichtdicke des Lösungsmittelfilms hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der das Substrat herausgezogen wird. Dies hat Auswirkungen auf die Form der Mizellen. Wenn die Höhe des Lösemittelfilmes kleiner ist als die sphärische Mizelle

wird diese abgeflacht und somit vergrößert sich auch der durchschnittliche intermizellare Abstand. Weiterhin entstehen attraktive Kapillarkräfte zwischen den Mizellen während das Lösemittel verdampft. Eine Veränderung der Geschwindigkeit erlaubt es, die Höhe des Lösemittelfilmes und somit den intermizellaren Abstand zu verändern. Hiermit lassen sich unter anderem Gradientenstrukturen erzeugen. Eine weitere Möglichkeit den intermizellaren Abstand einzustellen, ist neben der Kettenlänge des Polymers und der Tauchgeschwindigkeit auch die Änderung der Polymerkonzentration [94].

Neben der Tauchbeschichtung besteht noch die Möglichkeit der Schleuderbeschichtung (engl. „*spin coating*“). Hierbei wird die Lösung auf ein schnell drehendes Substrat getropft [111], [88]. Der Vorteil der Schleuderbeschichtung liegt in der höheren Geschwindigkeit gegenüber der Tauchbeschichtung und damit einem höheren Durchsatz. Auch große Wafer lassen sich so schnell und in einem Schritt beschichten. Mit beiden Techniken lassen sich nicht nur flache, sondern auch strukturierte Substrate schnell und homogen bedecken, wie später noch gezeigt werden wird. Dabei ist es möglich, außer Glas auch verschiedene andere Substratmaterialien wie zum Beispiel Silizium, Titan, Galliumarsenid, Diamant und Aluminiumoxid mit Nanopartikelmustern zu versehen [105].

Um metallische Nanopartikeln zu erhalten, ist es nötig, die Salzionen im PVP-Kern der Mizelle zu reduzieren und das Polymer zu entfernen. Der Reduktionsschritt lässt sich entweder chemisch, beispielsweise mit Hydrazin [87] oder physikalisch in einem Wasserstoff- oder Sauerstoffplasma durchführen [46], [69]. Die Verwendung eines Plasmas erweist sich hier als vorteilhaft, da die Reduktion der Salzionen und das Entfernen des Polymers in einem Schritt erfolgt.

2.3.2 Plasmaverfahren

Das Plasma ist ein Materiezustand, bei dem ein Teil der vorhandenen Materie in ionisierter Form vorliegt. Die Abmessungen des Plasmas sind dabei wesentlich größer als die Debye-Länge¹ und innerhalb einer Kugel mit einem Radius, welcher der Debye-Länge entspricht, befindet sich eine große Zahl von Ladungsträgern. Dies führt dazu, dass Wechselwirkungen im Plasma nicht nur zwischen nächsten Nachbarn, sondern über einen großen Bereich wirksam sind. Die Ladungsträger in einem Plasma besitzen eine hohe kinetische Energie und deshalb werden Plasmen oft für lithographische Anwendungen genutzt [112].

Technisch geschieht die Plasmaanregung in den allermeisten Fällen durch das Einkoppeln von hochfrequenter Wechselspannung über geeignete Elektroden. Dabei werden zwei Frequenzbereiche unterschieden: Mikrowellenanregung (>2.54 GHz) [113] und Hochfrequenzanregung (typischerweise 13.56 MHz) [114]. Weiterhin unterscheidet man zwischen Plasmaanwendungen mit einem isotropen Ätzverhalten und solchen Anwendungen, die ein gerichtetes, also anisotropes Ätzverhalten aufweisen [115], [116], [117], [118], [119]. Isotrope Plasmen werden hauptsächlich für die Reinigung von Substraten, der sogenannten Plasmareinigung verwendet [120]. Vor allem organische Verbindungen werden in einem Plasma schnell und effektiv entfernt. Bei der Verwendung eines Sauerstoffplasmas werden z.B. -C- Bindungen aufgebrochen und in CO oder CO₂ überführt. In den meisten Geräten zur Erzeugung eines isotrop wirkenden Plasmas wird ein Niederdruckplasma erzeugt. Kohlenstoffmonoxid, bzw. Kohlenstoffdioxid sind beides leicht flüchtige Gase und werden so effektiv über das Vakuumsystem abgesaugt. Die Ätzwirkung eines Plasmas in Abhängigkeit des Druckes ist in Abbildung 12 gezeigt. Ein höherer Druck führt zu einer geringeren freien Weglänge und durch eine isotropere Richtungsverteilung der Ionen zu einem isotroperen Ätzverhalten.

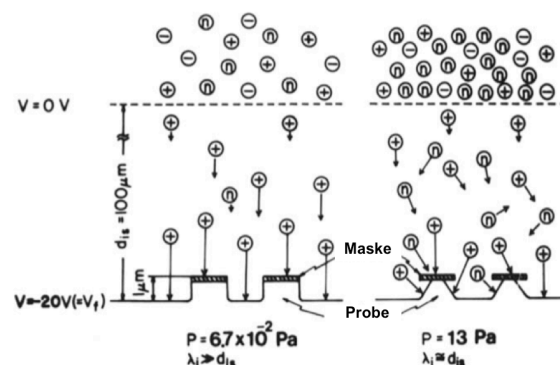


Abbildung 12: Anisotrop und isotrop wirkende Plasmen. Auf der obigen Abbildung sind die kinetischen Verhältnisse bei einem anisotrop (links) und einem isotrop (rechts) wirkenden Plasma dargestellt. Bei einem isotrop wirkenden Plasma ist der Gasdruck höher als beim anisotrop wirkenden Plasma, dadurch wird die freie Weglänge verringert und die Ionen stoßen häufiger. Dies führt zu einer breiten Richtungsverteilung (Abbildung aus [113]).

Die Ätzwirkung eines Plasmas kommt hauptsächlich durch zwei Effekte zustande: chemisches Ätzen und physikalisches Ätzen, das auf einem physikalischen Herausschlagen von Oberflächenatomen beruht. Rein chemisches Ätzen tritt allerdings nicht auf, sondern meist eine Mischung aus physikalischen und chemischen Prozessen. Durch eine geeignete Wahl der verwendeten Gase lässt sich die chemische Ätzwirkung für bestimmte Substratmaterialien allerdings verringern oder sogar unterbinden. Si bzw. SiO₂ werden

¹ Die Debye-Länge beschreibt das Abschirmungsverhalten von Ladungsträgern in einem elektrischen Feld. Innerhalb der Debye-Länge fällt das elektrische Feld auf 1/e seines ursprünglichen Wertes.

beispielsweise durch Sauerstoffionen nicht angegriffen, so dass sich solche Substrate gut in einem Sauerstoffplasma reinigen lassen, ohne dass die eigentliche Substratoberfläche von den ionisierten Gasmolekülen angegriffen wird.

Die physikalische Ätzwirkung wird hauptsächlich durch die Masse der Ionen, also durch deren mittlere kinetische Energie bestimmt. Die mittlere kinetische Energie der Ionen in einem künstlich erzeugten Plasma wird durch den Ionisierungsgrad und die freie Weglänge bestimmt. Um eine hauptsächlich chemische Ätzwirkung mit einem geringen physikalischen Ätzanteil zu erhalten, wird ein niedriger Ionisierungsgrad (eine geringe Plasmadichte) und eine geringe freie Weglänge durch einen vergleichsweise hohen Gasdruck gewählt. In dieser Arbeit wurden isotrop wirksame Plasmen für die Entfernung von Polymer und die Reduktion von Metallsalz verwendet. Auf die verwendeten Plasmabedingungen wird in den jeweiligen Kapiteln eingegangen.

Neben isotrop wirksamen Plasmen werden auch anisotrop wirksame Plasmen eingesetzt. Diese dienen allerdings nicht zur Substratreinigung, sondern zur Strukturfabrikation. Durch den anisotropen Ätzvorgang wird die Herstellung definierter Strukturen erst ermöglicht. Das Erzeugen eines anisotropen Ätzverhaltens wird im Wesentlichen durch nur eine Änderung im Aufbau des Plasmagerätes ermöglicht. Im Gegensatz zum isotrop wirkenden Plasma wird über das gesamte quasineutrale Plasma noch ein Potential gelegt, die sogenannte Vorspannung oder auch Biasspannung. Dies geschieht durch eine geeignete Geometrie der verwendeten Elektroden, mit denen die Plasmaanregung geschieht. Durch die unterschiedlichen Flussdichten an den Elektroden wird dann eine leistungsabhängige Biasspannung erzeugt. Diese führt zu einer gerichteten Bewegung der Ionen in Richtung des Substrates und dadurch auch zu einem gerichteten Ätzverhalten.

Bei geeigneter Wahl der Ätzelemente tritt ohne Anlegen einer Biasspannung kein Ätzen auf [121], [118]. Dieses erfolgt erst nach dem Überschreiten einer Grenzspannung (engl. „*threshold voltage*“). Die Biasspannung führt zu einer höheren kinetischen Energie der Ionen entlang der Feldlinien und diese kinetische Energie sorgt letztlich für die Aktivierungsenergie, die für den chemischen Ätzprozess nötig ist. Dadurch wird eine chemische Ätzwirkung der Ionen (engl. „*reactive ions*“) bevorzugt parallel zu den Feldlinien der Biasspannung erreicht.

Weiterhin wird auch das physikalische Ätzen durch die Biasspannung beeinflusst. Näherungsweise steigt die rein physikalische Ätzrate bei vielen Anwendungen mit der Wurzel der angelegten Biasspannung [115], [121]. Zur Erhöhung der physikalischen Ätzwirkung werden meist chemisch inerte Gase, wie z.B. Argon, verwendet.

Wird die Biasspannung unterhalb der für die chemische Ätzwirkung nötigen Grenzspannung gesenkt, so lässt sich durch eine geeignete Plasmachemie auch ein Abscheidungsprozess erzielen. Die abgeschiedene Schicht kann das darunter liegende Substrat vor dem Plasma schützen und dadurch ein Ätzen verhindern (Passivierungsschicht) [122], [123], [114], [124]. Durch abwechselndes Ätzen und Passivieren lassen sich Strukturen mit einem sehr hohen Aspektverhältnis und nahezu senkrechten Begrenzungen erreichen (Boschprozess [117]). Um die Dichte des Plasmas und damit die Ätzgeschwindigkeit zu erhöhen, wird in modernen RIE-Anlagen das Plasma nicht nur durch ein RF-Potential zwischen zwei Elektroden angeregt (kapazitiv gekoppelt), sondern zusätzlich noch durch die elektromagnetische Induktion einer Spule (induktiv gekoppelt; engl. „*inductive coupled plasma*“ – ICP). Der schematische Aufbau einer RIE-Anlage ist in Abbildung 13 gezeigt. Der Ablauf des reaktiven Ionenätzens und die chemisch aktiven Ionenspezies im Falle eines CF_x -Plasmas sind in Abbildung 14 dargestellt.

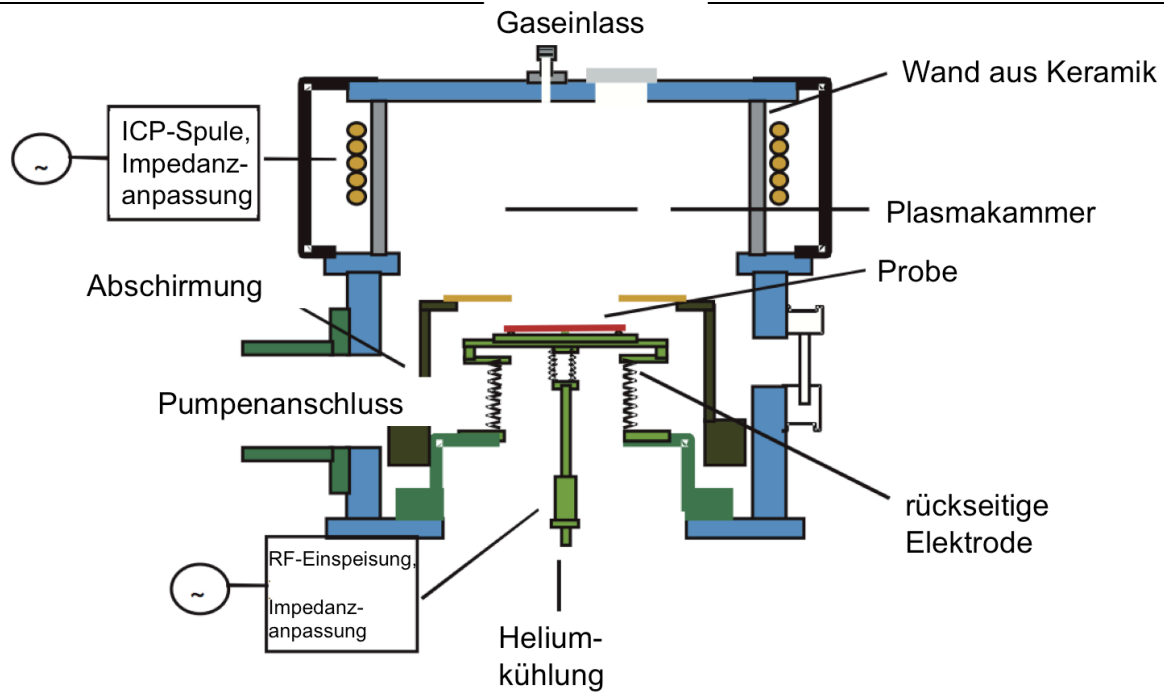


Abbildung 13: Aufbau einer ICP-RIE Anlage. Der schematische Aufbau ist in obiger Abbildung gezeigt. Dabei sind beide Methoden zur Plasmaanregung eingezeichnet. Die kapazitiv gekoppelte Anregung erfolgt über die RF-Zuleitung am Substrat. Die induktive Ankopplung erfolgt über die im oberen Teil sichtbare Spule. Dieser (ICP) Aufbau hat den Vorteil, dass sich beide Ankopplungen unabhängig voneinander regeln lassen. So lässt sich z.B. eine niedrige Biasspannung (geringe physikalische Ätzrate) mit einer hohen Plasmadichte (hohe chemische Ätzrate) vereinbaren. (Abbildung aus [223])

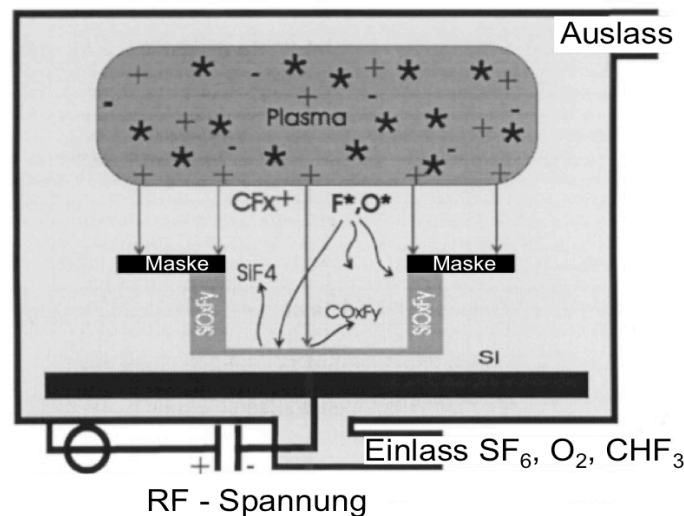


Abbildung 14: Schematische Darstellung des RIE-Prozesses im Falle von SiO_2 . Einige üblicherweise für das SiO_2 – Ätzen verwendeten Gase und ihre Plasmaspezies sind wie hier gezeigt CF_x - und F_x - Radikale. Diese reagieren mit Siliziumatomen schließlich zum leicht flüchtigen SiF_4 (aus [114] entnommen).

In dieser Arbeit wurde für anisotropes Plasmaätzen eine RIE-Anlage Plasmalab 80 mit ICP-Modus von Oxford Plasma (Yatton, UK) verwendet.

3. Binäre Nanopartikelstrukturen und UV-induzierte stromlose Abscheidung

Mit der mizellaren Blockcopolymer Nanolithographie (BCML) lassen sich große Substratflächen schnell und kostengünstig mit einem quasi-hexagonal geordneten Nanopartikelmuster versehen. Dabei ist diese Methode jedoch auch einigen Einschränkungen unterworfen. So ist der Durchmesser der aufgetragenen Nanopartikel überall annähernd gleich groß. Es existieren Methoden, diesen nachträglich zu vergrößern, jedoch ist dies nur großflächig möglich [80], [125]. Im folgenden Kapitel wird deshalb eine neuartige Kombination aus BCML und optischer Belichtung vorgestellt mit der es möglich ist, die Größe von Goldnanopartikeln orts aufgelöst zu ändern.

Die Art der mittels BCML hergestellten Nanopartikel ist nicht auf Goldnanopartikel beschränkt. Aber durch einen einfachen Tauchprozess ist es lediglich möglich, Nanopartikel aus einem einzigen Material auf das Substrat aufzutragen. Somit können also keine Nanopartikelmuster aus verschiedenen Materialien gleichzeitig aufgebracht werden. Im nachfolgenden Kapitel wird gezeigt, dass es durch die Wahl geeigneter Parameter und sukzessives Tauchbeschichten möglich ist, Substrate mittels BCML mit binären Nanopartikelmustern zu versehen. So wurden verschiedene Ringmuster aus Gold- und Eisenoxidnanopartikeln hergestellt. Eine EELS-Messung bestätigte das Vorliegen der ferromagnetischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Modifikation des Eisenoxids.

3.1 Binäre Nanopartikelstrukturen

3.1.1 Einführung

Nanopartikelmuster, die aus unterschiedlichen Nanopartikelmaterialien bestehen, sind für elektronische, photonische und chemische Anwendungen von Interesse [126], [127], [91]. Eine Möglichkeit, solche Muster zu erzeugen, sind kolloidale Kristallisationsverfahren. Hierbei werden Kristalle aus unterschiedlichen Nanokolloiden gezüchtet. Dabei ergeben sich bei der Projektion auf eine Ebene zweidimensionale binäre Muster [128], [129]. Reine zweidimensionale Lagen, wie sie z.B. für Speichermedien von Interesse sind, lassen sich so aber nicht erzeugen. Außerdem ist mit solchen Verfahren auch nur eine eingeschränkte Kontrolle über den Interpartikelabstand möglich. In den meisten Fällen bildet sich eine dicht gepackte Anordnung aus. Mit der Methode der mizellaren Blockcopolymer Nanolithographie ist hingegen eine Variation der Interpartikelabstände möglich. Um mittels BCML binäre Strukturen zu erzeugen, existieren mehrere bekannte Ansätze:

Ein Diblockcopolymer besteht aus zwei unterschiedlichen Monomeren. Dient jedes Monomer als Schablone für ein anderes Nanopartikelmaterial, so lassen sich binäre Strukturen wie in [130] erzeugen. Hierzu wurden PS-*b*-P4VP - Mizellen in Toluollösung hergestellt und mit FeCl_3 -Salz beladen. Anschließend wurden mit Dodecylmercaptan geschützte Goldnanopartikel (Durchmesser ca. 5,4 nm) in die mizellare Lösung gegeben. Die so hergestellte Lösung wurde dann mittels Schleuderbeschichtung auf ein Substrat aufgebracht. Dabei können die mit hydrophoben Dodecylmercaptan umgebenen Goldnanopartikel nicht in den mit Eisenchlorid beladenen PVP-Kern der Zelle diffundieren und bilden deshalb eine ringartige Struktur um den Kern. Durch eine Behandlung im Sauerstoffplasma wurden

magnetische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopartikel erzeugt, die von einem Ring aus Goldnanopartikeln umgeben sind (siehe Abbildung 15 a)).

Eine andere Möglichkeit besteht darin, verschiedene Blockcopolymeren und elektrostatische Kräfte zur selektiven Aufnahme von ionischen Metallsalzen zu nutzen. In [131] wurde eine Mischung aus PS-b-P4VP Mizellen und Polystyrol-b-poly(acrylsäure) (PS-PAA) Mizellen in Toluol hergestellt. Diese Lösung wurde ebenfalls mittels Schleuderbeschichtung auf ein Substrat aufgebracht. Dadurch entsteht ein binäres Muster der verschiedenen Mizellen auf dem Substrat. Wird das mit Mizellen bedeckte Substrat nun abwechselnd zuerst in eine wässrige HAuCl_4 Lösung und dann in eine wässrige CoCl_2 -Lösung getaucht, so diffundieren AuCl_4^- -Ionen in den Kern der PS-b-P4VP-Mizelle und Co^{2+} -Ionen in den Kern der PS-PAA-Mizelle. Nach einer UV/Ozon-Behandlung entsteht so ein binäres Muster aus Kobalt- und Goldnanopartikeln (siehe Abbildung c)).

In [91] wurden mizellare Lösungen aus PS-P4VP hergestellt. Anschließend wurden die hergestellten Lösungen mit HAuCl_4 -Salz respektive mit H_2PtCl_6 -Salz beladen. Eine 1:1-Mischung beider Lösungen wurde nun in einem Schleuderprozess auf ein Substrat aufgebracht. Dadurch bildet sich eine binäre Mizellenstruktur aus. Mit einem Sauerstoffplasma wurde anschließend das Polymer entfernt und die entsprechenden Metallsalze zu Gold- bzw. Platinanopartikeln reduziert. Das sich ergebende binäre Muster ist in Abbildung 15 b) gezeigt.

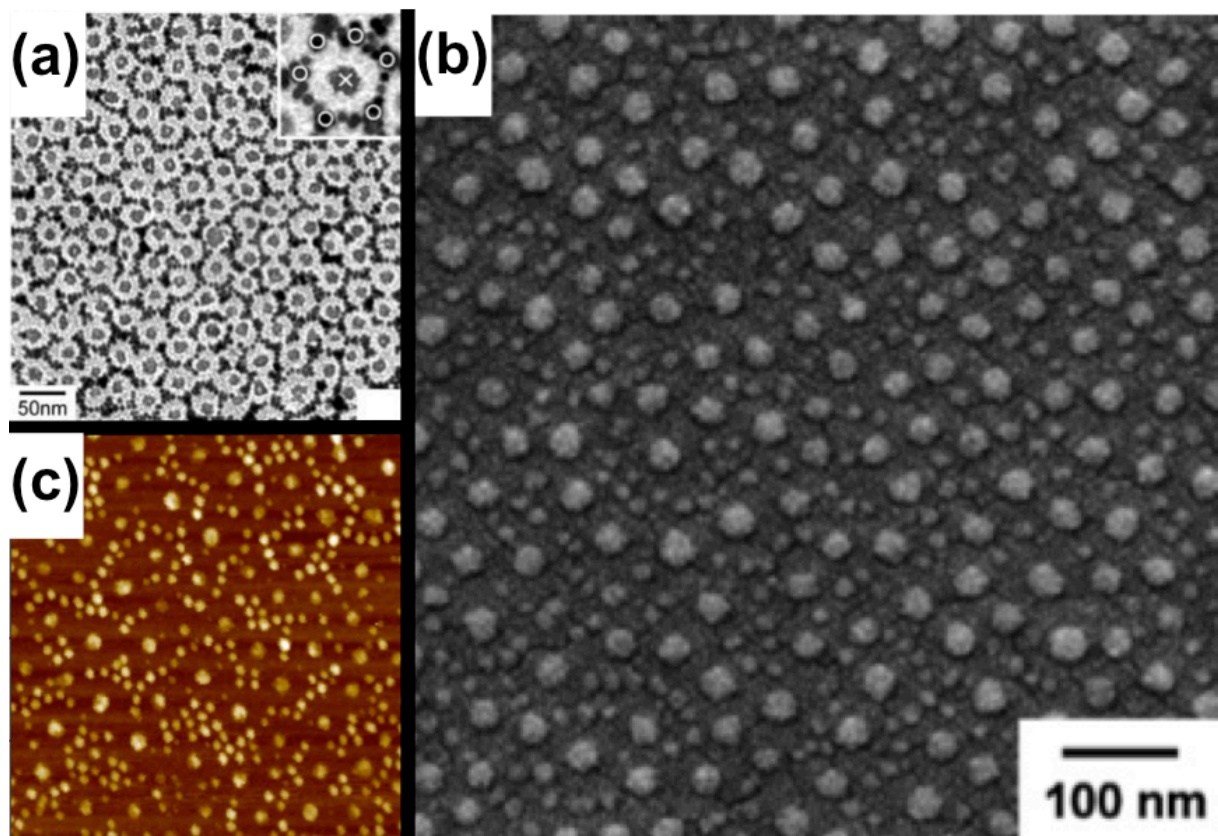


Abbildung 15: Verschiedene mittels BCML hergestellte Binärstrukturen. In a) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Eisenoxidmusters mit einem Ring aus Goldnanopartikeln gezeigt. In b) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Platin-/Goldnanopartikelmusters gezeigt und in c) ist eine Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer Kobalt-/Goldnanopartikelstruktur zu sehen. Der Ausschnitt zeigt ein Gebiet mit einer Fläche von $1 \mu\text{m}^2$. Abbildung a) stammt aus [130], Aufnahme b) stammt aus [98] und Aufnahme c) aus [131].

Allen bisher genannten Methoden ist gemeinsam, dass sie auf Schleuderbeschichtung basieren. Diese erlaubt es nicht, den Interpartikelabstand über einen großen Bereich zu ändern, wie es bei der Tauchbeschichtung durch eine einfache Variation der Rückzugsgeschwindigkeit möglich ist. Somit ist die Kontrolle über die Morphologie der

Nanopartikelmuster limitiert. Weiterhin geht durch die vorgestellten Verfahren auch ein großer Teil der Ordnung der Einzelgitter verloren und die resultierende binäre Struktur weist einen verhältnismäßig geringen Ordnungsgrad auf.

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, Nanopartikelmuster mit unterschiedlicher Morphologie herzustellen. Der Interpartikelabstand ist dabei einstellbar. Hierzu wurde ein Tauchbeschichtungsprozess genutzt und ein Substrat sukzessive zuerst in eine mit einem Metallsalz beladene, mizellare Lösung und dann in eine mizellare Lösung, die mit einem anderen Metallsalz beladen ist, getaucht. Der zweite Eintauchvorgang führt zur Ausbildung eines Musters, das sich aufgrund sterischer Gegebenheiten in definierter Weise relativ zum ersten anordnet. Durch eine Änderung des Interpartikelabstandes lassen sich so auch unterschiedliche Morphologien erzeugen.

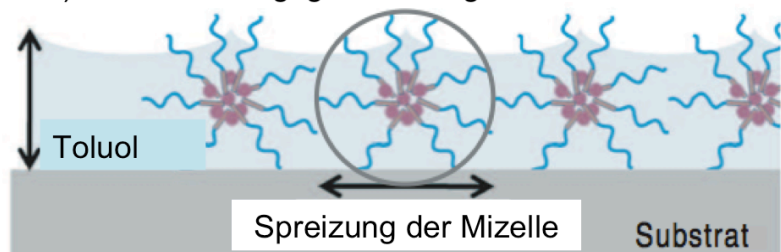
3.1.2 Abstandsvariation durch Tauchbeschichtung

Der Interpartikelabstand bei der Tauchbeschichtung wird durch die Schichtdicke der mizellaren Lösung auf dem Substrat bestimmt (siehe Abbildung 16) [80].

a) Tauchbeschichtung



b) Hohe Rückzugsgeschwindigkeit



c) niedrige Rückzugsgeschwindigkeit



Abbildung 16: Effekt der Rückzugsgeschwindigkeit. Hier ist schematisch der Einfluss verschiedener Rückzugsgeschwindigkeiten bei der Tauchbeschichtung (Bild a) auf den intermizellaren Abstand dargestellt. Eine hohe Rückzugsgeschwindigkeit führt zu einem verhältnismäßig dicken Film und einer nahezu sphärischen Mizelle. Eine geringe Filmdicke führt zu einem dünneren Film und damit zu einer elliptischen Mizellenform. Dies resultiert in größeren Abständen (entnommen aus [80]).

Dabei entspricht die Schichtdicke bei senkrechter Zugrichtung in einer einfachen Näherung der in Formel 5 angegebenen Dicke [132]:

$$h_{\infty} \approx \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} Ca^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

Hierbei bezeichnet h_{∞} die Schichthöhe in großer (unendlicher) Entfernung vom Meniskus, σ die Oberflächenspannung, ρ die Dichte, g die Erdschwerebeschleunigung und Ca die Kapilaritätsnummer. Die Definition von Ca entspricht mit der Rückzugsgeschwindigkeit U und der Viskosität μ nach Formel 6:

$$Ca = \frac{\mu U}{\sigma} \quad (6).$$

Unter anderem in [80] wurde gezeigt, dass sich Interpartikelabstände mittels einer Variation der Rückzugsgeschwindigkeit ändern lassen. Für das Diblockcopolymer PS(989)-b-P2VP(385) mit einer Konzentration von 3 mg/ml und einem Beladungsparameter von 0,5 lässt sich der Nanopartikelabstand von etwa 85 nm +/- 1 nm bei einer Rückzugsgeschwindigkeit von 40 mm/min bis 118 nm +/- 1 nm bei einer Rückzugsgeschwindigkeit von 8 mm/min variieren [80].

Wird ein Substrat durch sukzessive Tauchbeschichtungsvorgänge mit mehreren mizellaren Schichten bedeckt, so orientieren sich die Schichten abhängig von der intermizellaren Wechselwirkung. Nutzt man attraktive elektrostatische Wechselwirkungen durch kationische und anionische Mizellen, so bildet sich eine dreidimensionale, säulenähnliche Multilage aus. Diese besteht aus alternierenden Schichten von positiven und negativen Mizellen [16].

Um ein geordnetes, zweidimensionales binäres Muster zu erhalten, ist eine Multilage jedoch unerwünscht. Hier muss auch nach dem zweiten Beschichtungsvorgang eine Monolage vorliegen. Das heißt, der zweite mizellare Film muss sich in den freien Substratbereichen zwischen der ersten Mizellenschicht anlagern. Werden für beide Beschichtungsvorgänge Mizellen aus dem selben Diblockcopolymer (PS-b-PVP) verwendet, so bestimmt sterische Repulsion die Schichtbildung und es kommt bei geeignetem intermizellarem Abstand zur Bildung einer Monolage aus unterschiedlichen Mizellenarten. Ein theoretisches Modell zur Ausbildung binärer Strukturen unter der Wirkung einer repulsiven Kraft ist in [133] gezeigt.

Dort wurde ein Modellsystem aus zwei verschieden großen, superparamagnetischen Kolloiden in der x-y-Ebene unter dem Einfluss eines externen magnetischen Feldes untersucht. Die Wechselwirkung zwischen den Kolloiden wird durch die magnetische Dipolwechselwirkung bestimmt. Je nach magnetischem Feld (und dessen Richtung) ergeben sich verschieden starke, repulsive Wechselwirkungen. Das Gesamtpotential der einzelnen Partikel setzt sich nach [133] folgendermaßen zusammen:

$$\phi_{ij}(r) = V_{dipolar}^{ij}(r) + V_{sterisch}^{ij}(r) \quad (7)$$

Hierbei gibt ϕ_{ij} die dipolare Wechselwirkung, r den Interpartikelabstand und $V_{dipolar}$ das Dipolpotential an. $V_{sterisch}$ ist ein abgewandeltes Lennard-Jones Potential, das die repulsive Wirkung des harten Kernes modelliert. Für ein zur Substratebene senkrechtes magnetisches Feld ergibt sich nach [133]:

$$V_{dipolar}^{ij}(r) \propto \frac{|B|^2}{\left(\frac{r}{R_a}\right)^3} \quad (8)$$

Hierbei beschreibt B das Magnetfeld und R_a den Radius des größeren Kolloids. Für verschiedene Partikelkonzentrationen aus einer binären Kolloidmischung, bestehend aus Teilchen mit größerem und mit kleinerem Durchmesser, ergeben sich bei diesem Modell unterschiedliche Morphologien, wie auch in Abbildung 17 dargestellt.

Es zeigt sich, dass bei diesem Modell sowohl die Größenverhältnisse der Kolloide als auch ihre relative Konzentration eine wichtige Rolle für die Ausbildung der entsprechenden Morphologie spielen. Dabei wurden das repulsive Potential durch magnetische Dipole modelliert. Im Falle der mizellaren Blockcopolymer Nanolithographie liegt dagegen ein repulsives Potential durch die sterischen Abstoßung einzelner, weicher Kerne vor. Deshalb muss Formel 8 modifiziert werden und statt eines zusätzlichen Dipolpotentials liegt ein

weiterreichendes, repulsives Potential vor. In [134] wurde für Mizellen aus PS-P4VP folgender Zusammenhang zwischen Schubmodul G , Aggregationszahl Z und intermizellaren Abstand r gefunden:

$$G(r) \propto Z^{1,48} r^{-2,46} \quad (9)$$

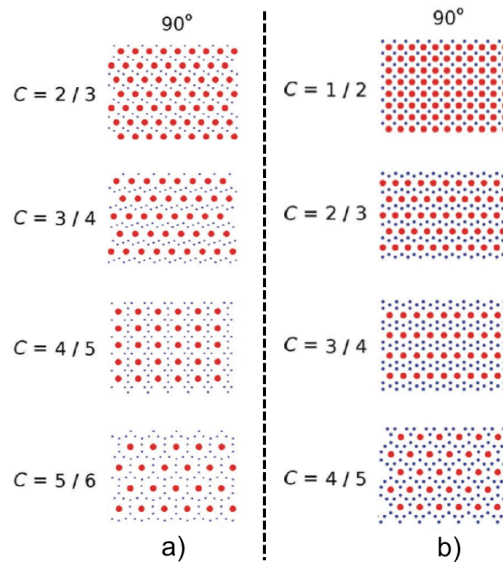


Abbildung 17: Ausbildung unterschiedlicher Morphologien von binären Strukturen. Hier ist der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen und Größenverhältnisse (große/kleine Kolloide), auf binäre Muster gezeigt. In der Spalte a) beträgt das Verhältnis der Radii zwischen großen und kleinen Kolloiden 0,3296 und in Spalte b) 0,5. Die obige Abbildung wurde aus [133] entnommen.

Der G-Modulus entspricht der zweifachen partiellen Ableitung des repulsiven Potentials und einem Vorfaktor geteilt durch r [134]. Somit ergibt sich für das repulsive Potential u von PS-P4VP Mizellen in etwa:

$$u(r) \propto r^{-0,5} \quad (10)$$

Dies ist wesentlich weitreichender als das Dipolpotential in Formel 8, bei welchem der Abstand r mit dem Exponenten -3 eingeht. Durch den in weiterer Entfernung flacheren Verlauf des repulsiven Potentials in (8) ergibt sich bei binären Mizellagen vermutlich kein so scharfer, konzentrationsabhängiger Übergang wie in Abbildung 17. Dennoch sollten durch eine Änderung der lokalen Mizellkonzentration, z.B. durch eine Änderung des intermizellaren Abstandes, verschiedene Morphologien erzeugt werden können.

3.1.3 Herstellung zweidimensionaler binärer Strukturen mittels BCML

Binäre Strukturen aus Nanopartikeln sind für viele Anwendungen von Interesse. Eine davon ist die magnetische Datenspeicherung. Klassische Techniken, wie sie aktuell z.B. in Festplatten benutzt werden, beruhen auf einem dünnen Schichtsystem, das den Riesenmagnetowiderstand zeigt [135]. Um noch höhere, magnetische Speicherdichten zu erreichen, eignen sich unter anderem Nanopartikelmuster aus Eisen-Platinverbindungen [136].

Dabei hängen die magnetischen Eigenschaften dieser Nanopartikelmuster auch von ihrer Morphologie und ihrer Umgebung ab [137], [138]. Das Aufbringen ferromagnetischer Nanopartikel mittels BCML wurde bereits gezeigt [137]. Jedoch liegt hier keine Möglichkeit vor, auf einfache Weise die Morphologie der Nanopartikelmuster zu ändern. Eine Methode

hierzu ist die Erzeugung binärer Strukturen mittels BCML. Wie im vorherigen Kapitel ausgeführt, sollten unterschiedliche Tauchbeschichtungsparameter, und damit unterschiedliche Abstände der Mizellen, zu unterschiedlichen Nanopartikelmustern führen.

Um ein quasi-hexagonales Nanopartikelmuster mittels BCML aus ferromagnetischen Eisenoxidpartikeln zu erzeugen, wurde zu einer mizellaren Lösung aus PS-P2VP FeCl_3 -Salz hinzugegeben. Für die Herstellung der Goldnanopartikel wurde ebenfalls eine mizellare Lösung aus PS-P2VP verwendet, aber HAuCl_4 -Salz hinzugefügt. Beide mizellare Lösungen verwenden Blockcopolymer mit leicht unterschiedlichem Molekulargewicht und anderer Konzentration. Genaue Angaben zur Herstellung sind in Kapitel 3.4. aufgeführt. Die resultierenden Nanopartikelmuster sind in Abbildung 18 dargestellt.

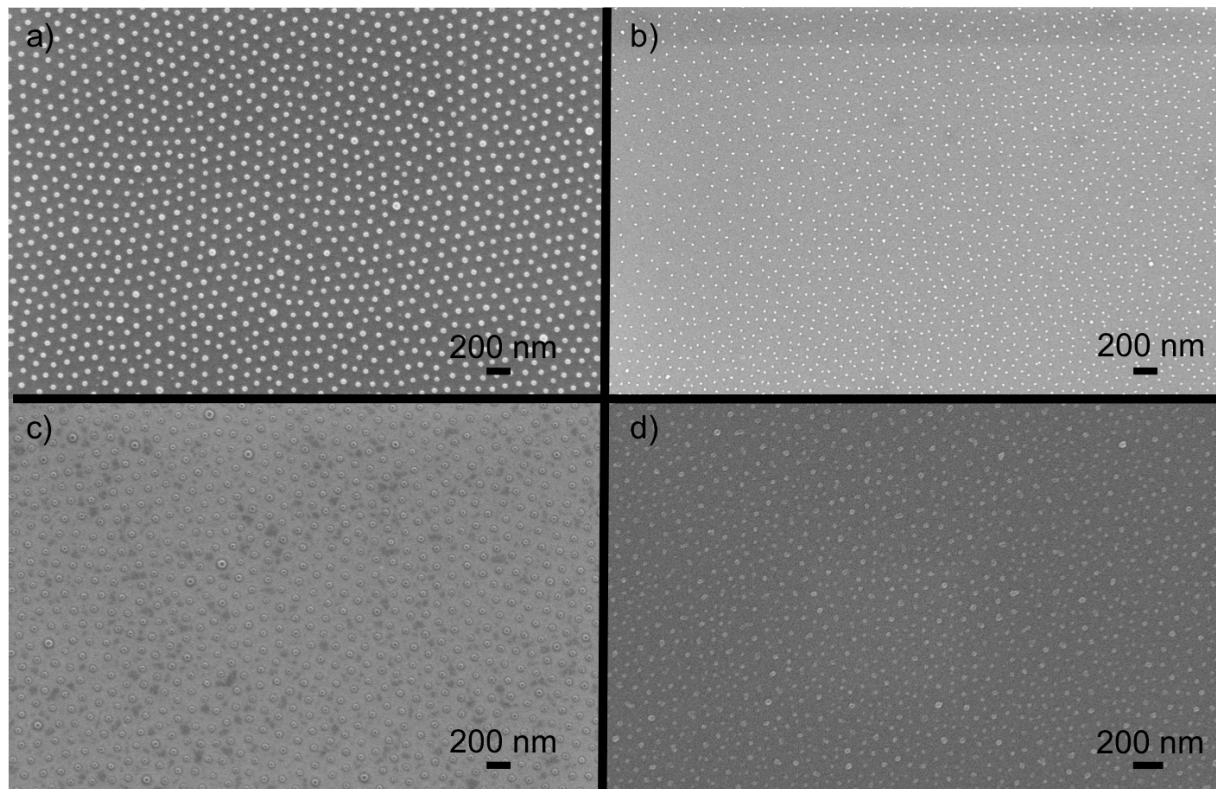


Abbildung 18: Eisenoxid und Goldnanopartikel, mittels BCML hergestellt. In diesen vier elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind Eisenoxidnanopartikel und Goldnanopartikel nach der Plasmabehandlung sowie die jeweiligen Mizellen vor der Plasmabehandlung gezeigt. Aufnahme a) zeigt Mizellen mit Goldsalz beladen, Aufnahme b) zeigt die dazugehörigen Nanopartikel. Analog sind in Aufnahme c) die Mizellen mit Eisenchlorid beladen und in Aufnahme d) die dazugehörigen Eisenoxidnanopartikel gezeigt. Details zum Herstellungsprozess sind in Kapitel 3.4 aufgeführt.

Sowohl die Eisenoxidnanopartikel, als auch die Goldnanopartikel wurden im Transmissionselektronenmikroskop untersucht, um ihren Durchmesser zu bestimmen (siehe Abbildung 19). Hierfür wurde ein Tropfen einer mizellaren Lösung auf ein Siliziumnitrid TEM-Gitter aufgetropft und nach erfolgter Trocknung wurde das Metallsalz im Plasma zu metallischen Nanopartikeln reduziert und das Polymer entfernt. Durch das einfache Auftropfen ergibt sich kein hoch geordnetes quasi-hexagonales Muster und an einigen Stellen des Gitters bilden sich Multilagen, trotzdem ist eine Größenanalyse möglich und für die Goldnanopartikel ergibt sich ein Durchmesser von $10 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ und für die Eisenoxidnanopartikel ein Durchmesser von $10 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$ im 1σ Konfidenzintervall. Die Eisenoxidnanopartikel sind somit sowohl größer als auch polydisperser.

Eisenoxid kann in mehreren Modifikationen vorliegen. Es sind unter anderem Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetit (Fe_3O_4) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bekannt. Davon sind lediglich Maghemit und Magnetit ferromagnetisch [139]. Eine EELS-Messung an den Nanopartikeln ergab, dass hier in der Tat ferromagnetisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorliegt [140]. Die Ergebnisse der EELS-Messung sind in Abbildung 20 gezeigt.

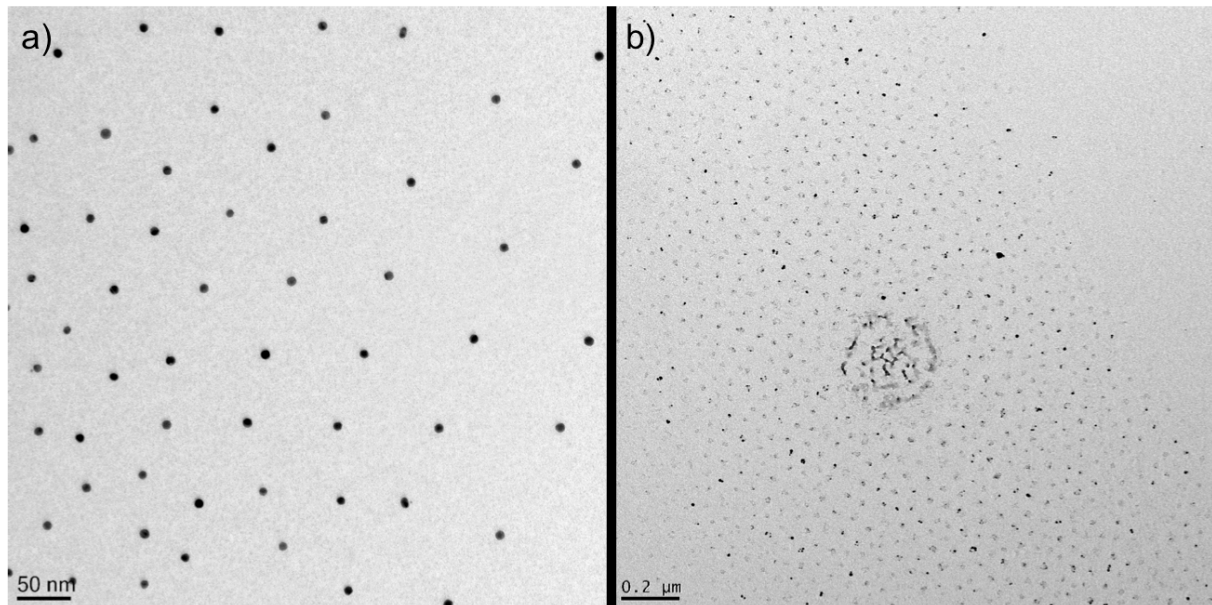


Abbildung 19: TEM-Aufnahmen von Gold- und Eisenoxidnanopartikeln. Hier sind im Transmissionselektronenmikroskop entstandene Aufnahmen von: a) Goldnanopartikel und b) Eisenoxidnanopartikeln zu sehen.

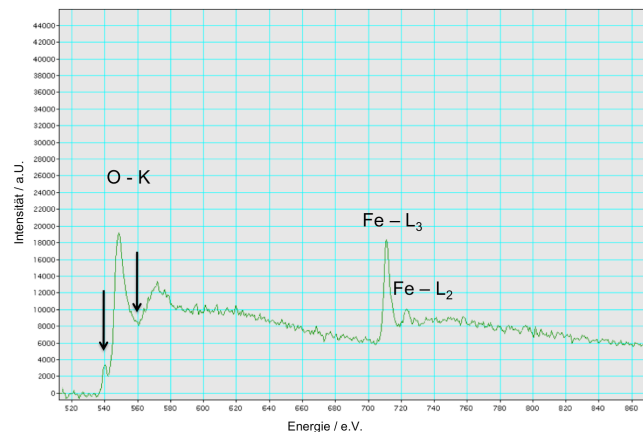


Abbildung 20: EELS-Messung an Eisenoxidnanopartikeln. Hier ist eine EELS-Messung an Eisenoxidnanopartikeln gezeigt. Die Pfeile markieren die für ferromagnetisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ charakteristischen Merkmale der O-K Kante.

Um binäre Strukturen bestehend aus Gold- und Eisenoxidnanopartikeln zu erzeugen, wurden mittels BCML in einem Tauchprozess sukzessive zwei Mizelllagen aufgebracht. In Abbildung 21 sind die resultierenden binären Muster aus beladenen Mizellen und die entstehenden Nanopartikelmuster nach einer Plasmabehandlung zu sehen.

Das den binären Mustern zugrunde liegende Muster ist eine quasi-hexagonale Struktur der mit Eisenchlorid beladenen Mizellen, um die sich ringförmig die mit Goldsalz beladenen Mizellen orientieren. Abhängig von der Rückzugsgeschwindigkeit, und damit der lokalen Konzentration der Mizellen, ergibt sich eine andere mittlere Anzahl an goldhaltigen Mizellen in diesem ringförmigen Bereich.

Um zu zeigen, dass tatsächlich unterschiedliche Morphologien vorliegen, wurde die mittlere Anzahl an goldhaltigen Mizellen in dem ringförmigen Bereich um die eisenhaltige Mizelle bestimmt.

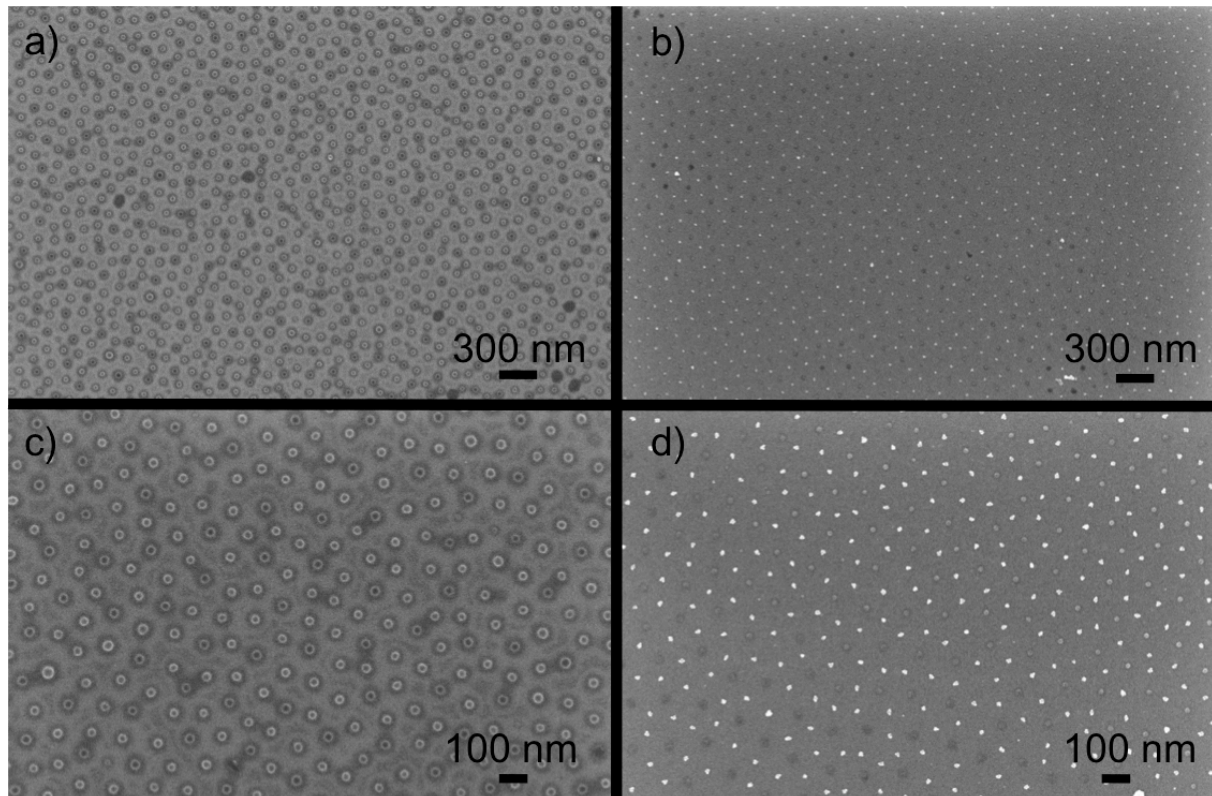


Abbildung 21: Binäre Strukturen aus Mizellen und Nanopartikeln. Hier sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von verschiedenen binären Mizellenstrukturen (Abbildung a) und Abbildung c)) gezeigt. In Abbildung b) und Abbildung d) sind die nach dem Entfernen der Mizellen und der Reduktion des Metallsalzes übrigbleibenden Strukturen aus Eisenoxid- und Goldnanopartikeln gezeigt.

Hierzu wurde der Kontrastunterschied zwischen eisenhaltigen und goldhaltigen Mizellen ausgenutzt. Mithilfe einer Bildbearbeitungssoftware (ImageJ, siehe Kapitel 3.4.) wurden die kontrastärmeren eisenhaltigen Mizellen aus dem Bild entfernt und das Resultat als Maske über das originale Bild gelegt. Anschließend wurden die umgebenden Mizellen ausgezählt.

Die Ausbildung unterschiedlicher Ringmorphologien, in Abhängigkeit der Rückzugsgeschwindigkeit, ist in Abbildung 22 dargestellt. Ein Beispiel für die zur Analyse verwendeten Bilder ist in Abbildung 23 gezeigt.

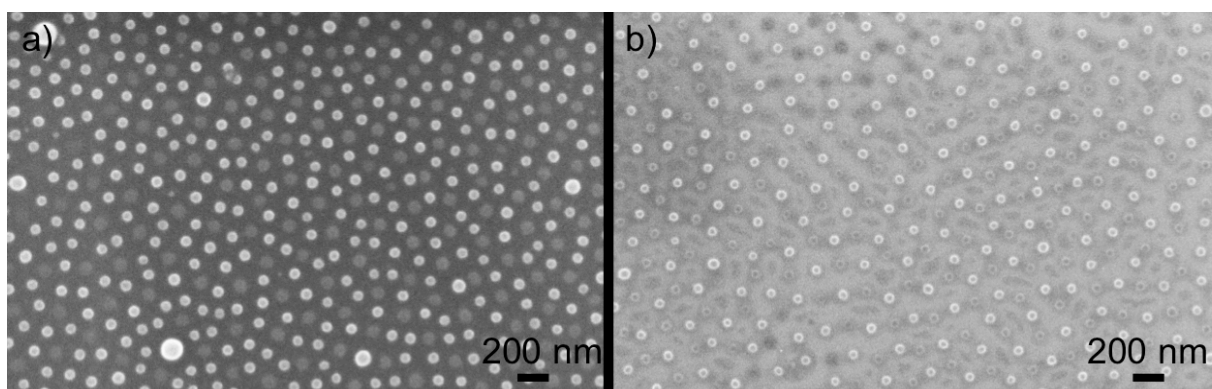


Abbildung 22: Verschiedene Morphologien bei binären Strukturen. Hier sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von binären Strukturen mit einer unterschiedlichen Anzahl (5,15 bzw. 3,64) an Mizellen rund um die zentrale, eisenhaltige Mizelle gezeigt. Bild a) entspricht einer Rückzugsgeschwindigkeit von 12 mm/s bei beiden Lösungen und Bild b) entspricht einer Rückzugsgeschwindigkeit von 24 mm/s (ebenfalls beide Lösungen).

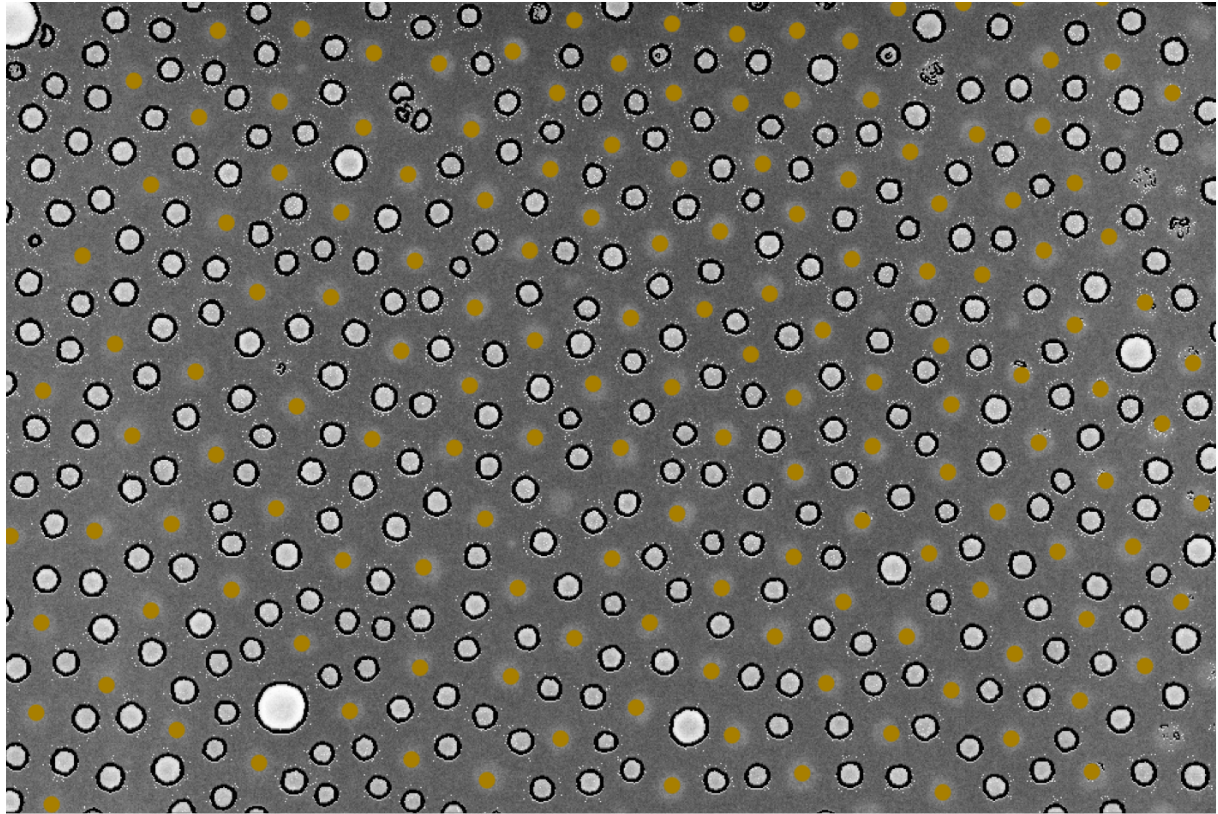


Abbildung 23: Binäre Struktur mit markierten Mizellen. Bei dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme wurden die goldsalzhaltigen (GH) Mizellen mittels einer Bildbearbeitung mit einem schwarzen Ring markiert. Die eisenhaltigen (EH) Mizellen wurden mit einem braunen Kreis markiert. Mit Hilfe solcher Bilder wurde die Anzahl der die zentralen EH-Mizellen umgebenden GH-Mizellen bestimmt.

Für identische mizellare Lösungen ergibt sich für eine Rückzugsgeschwindigkeit (bei beiden Tauchvorgängen) von 12 mm/s eine mittlere Anzahl von $5,15 \pm 0,83$ umgebende Mizellen. Erhöht man die Geschwindigkeit auf 24 mm/s (ebenfalls beide Tauchvorgänge) ergibt sich eine mittlere Anzahl von $3,64 \pm 0,64$ umgebende Mizellen im 1σ - Konfidenzbereich.

3.2 UV-induzierte stromlose Abscheidung

Für viele Anwendungen ist neben der Art der verwendeten Nanopartikel und ihrem Abstand auch die Größe ein wichtiger Faktor. Benutzt man Goldnanopartikel als Ätzmaske (siehe Kapitel 5) so führen unterschiedliche Partikelgrößen zu unterschiedlichen Durchmessern der geätzten Strukturen. Somit lassen sich mit einer orts aufgelösten Goldpunktvergrößerung auch Masken z.B. für die Herstellung von Fresnellinsen erzeugen. Diese werden in Mikrooptiken oder in leicht abgewandelter Form auch als Fresnellsche Zonenplatten zur Fokussierung von Röntgenstrahlen verwendet (siehe Abbildung 24) [141], [142]. Da einzelne Elemente dieser Strukturen Dimensionen von weniger als 1 µm besitzen, ist ihre Herstellung in *top-down* Verfahren entsprechend aufwendig und eine (zumindest teilweise) *bottom-up* Herangehensweise ist schneller und kostengünstiger (siehe Kapitel 1).

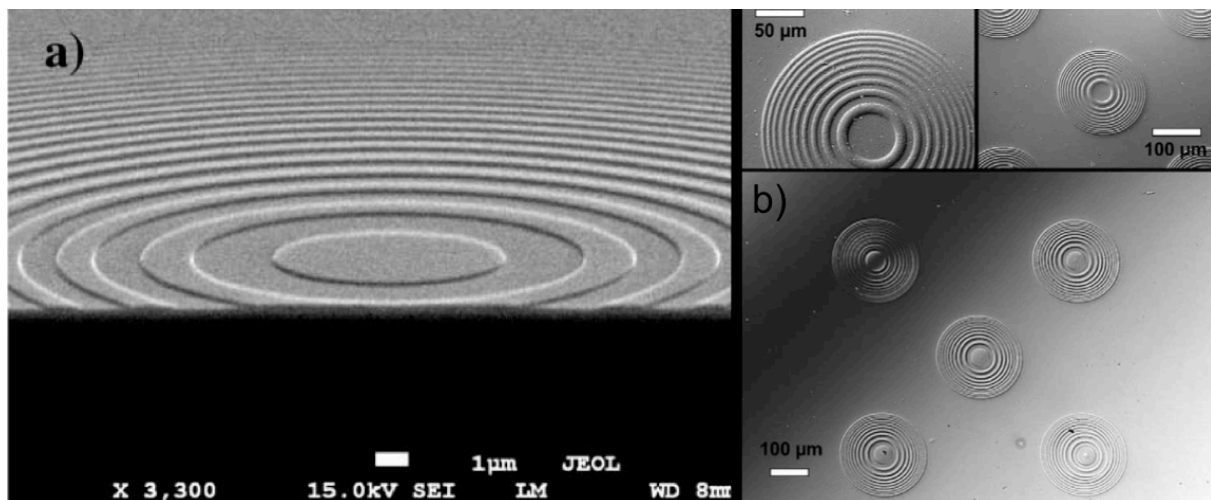
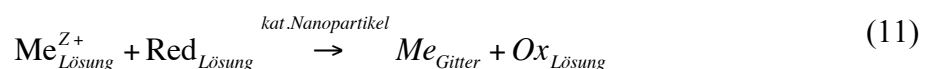


Abbildung 24: Fresnellinsen. Hier sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von einer Fresnelzonenplatte (a) und von Fresnellinsen (b) gezeigt. Die nötigen, sehr kleinen Strukturgrößen sind deutlich zu erkennen. Aufnahme a) stammt aus [122] und wurde mittels Nanoimprint Lithographie hergestellt, die Aufnahmen in b) stammen aus [141] und wurde mittels Protonenstrahlschreiben hergestellt.

3.2.1 Einführung

Um Masken für mikrooptische Elemente mittels BCML herstellen zu können, muss der Durchmesser der Goldnanopartikel lokal verändert werden. Dies lässt sich zum Beispiel nachträglich durch eine stromlose Abscheidung durchführen. Hierzu wird das Substrat in Kontakt mit einer wässrigen HAuCl_4 -Lösung gebracht. Wird nun ein Reduktionsmittel wie Hydroxylaminhydrochlorid (HAHC) hinzugegeben, so werden die Goldionen in der Lösung reduziert und scheiden sich als elementares Gold an den Nanopartikeln ab. Auf dem Substrat vorhandene Goldnanopartikel wirken hierbei katalytisch. Deshalb ist die Reaktionsgeschwindigkeit von adsorbierten Metallionen wesentlich höher, als von Metallionen in Lösung. Dadurch entstehen kaum neue Nanopartikel in Lösung, sondern es werden hauptsächlich existierende Goldnanopartikel auf dem Substrat vergrößert. Der Prozess läuft somit nach [143] folgendermaßen ab:



Mit zunehmender Verweildauer in der Lösung wächst der Durchmesser der Goldnanopartikel, so dass der angestrebte Durchmesser relativ genau über die Reaktionszeit eingestellt werden

kann. Allerdings ist so keine räumlich aufgelöste, sondern nur eine großflächige Vergrößerung möglich.

Außerdem führt die Vergrößerung der Nanopartikel ab einer kritischen Größe zur Ablösung der Goldnanopartikel vom Substrat. Um dies zu verhindern, müssen die Goldnanopartikel zuerst kovalent durch eine geeignete Silanverbindung an das Glassubstrat gebunden [80]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) verwendet, das durch eine Abscheidung aus der Gasphase auf das Substrat aufgebracht wurde. In Abbildung 25 ist der Einfluss dieser kovalenten Bindung auf die Haftung der Goldnanopartikel gezeigt.

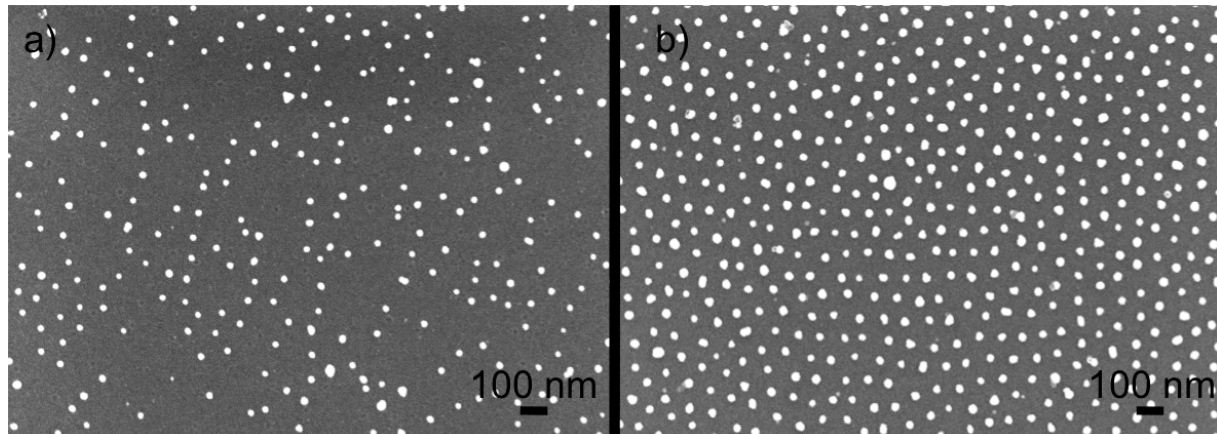


Abbildung 25: Haftungsverbesserung durch kovalente Bindung. Auf diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist gezeigt, wie sich aus der Gasphase abgeschiedenes APTES auf die Haftung von Goldnanopartikeln während des stromlosen Abscheidens auswirkt. Beide Substrate wurden für 30 Minuten in eine 0,25% HAuCl_4 -Wasserlösung gegeben. Um die Reduktion zu starten, wurde eine 4 mMol/l, wässrige Lösung HAHC zugegeben. In Abbildung a) wurde das Substrat vorher nicht behandelt, in b) wurde vorher APTES auf dem Substrat abgeschieden.

Eine Möglichkeit, zumindest eine begrenzte örtliche Kontrolle über die Größe der Goldnanopartikel zu erhalten, ist das Substrat mittels eines Tauchprozesses in Kontakt mit einer Lösung aus Goldsalzionen und Reduktionsmittel zu bringen. Je nach Position auf dem Substrat und Verweildauer in der Lösung bildet sich so ein Größengradient aus [80], siehe Abbildung 26.

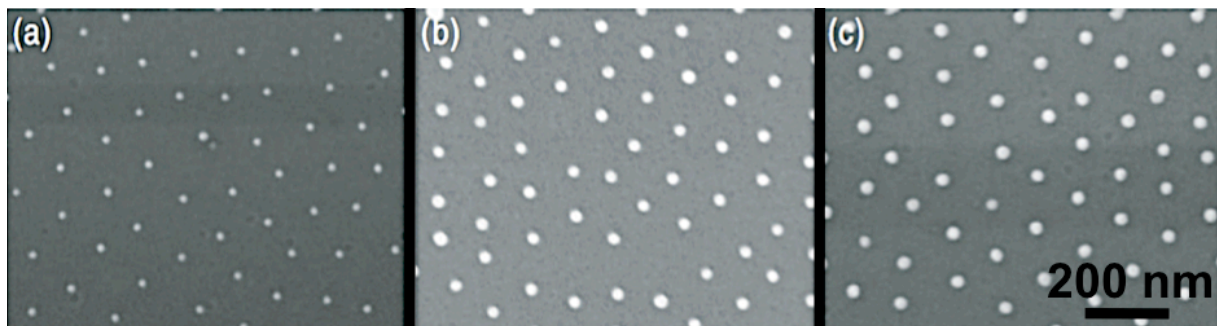
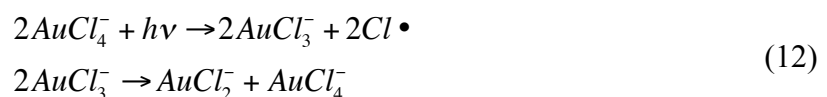


Abbildung 26: Gleichmäßige Größengradienten durch Tauchverfahren. Hier sind verschiedene Goldnanopartikeldurchmesser auf einem Glassubstrat gezeigt. Der Partikeldurchmesser wächst über einen Bereich von insgesamt 8 mm von 7 nm \pm 1 nm (Abbildung a), über 21 nm \pm 2 nm auf 30 nm \pm 4 nm an. Der Maßstab ist in allen drei Aufnahmen derselbe (Abbildung aus [80]).

Jedoch ist es bislang nicht möglich, die Nanopartikelgröße ortsauflösend zu kontrollieren. Um dies zu erreichen, wurde die bisherige, rein chemisch stattfindende Reduktion durch einen chemisch/physikalischen Prozess erweitert.

Es ist bekannt, dass AuCl_4^- - Ionen durch photochemische Prozesse unter dem Einfluss von UV-Beleuchtung in Au(I) - Ionen überführt werden können [144]:

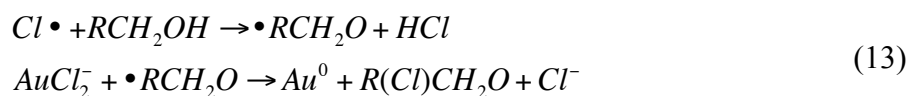


Au(I)-Ionen sind relativ langlebig (Minuten bis Stunden) und werden nur katalytisch oder durch Reduktionsmittel weiter reduziert. Bei einem mit Goldnanopartikeln bedeckten Substrat wirken die Nanopartikel als Katalysator und an ihrer Oberfläche werden Au(I)-Ionen zu elementarem Gold reduziert [144].

Durch die lange Lebensdauer der Au(I)-Ionen eignet sich dieses Verfahren aber nicht, um Goldnanopartikel ortsaufgelöst zu vergrößern. Belichtet man ein Substrat nur an einigen, z.B. durch eine Maske vorgegebenen Stellen, so werden nicht nur die Goldnanopartikel an den belichteten Stellen vergrößert sondern durch Diffusionsprozesse auch Bereiche in den abgeschatteten Bereichen [144]. Hierfür wurde eine HAuCl_4 -Lösung ohne Substrat belichtet und dadurch Au(I)-Ionen erzeugt. Anschließend wurde die UV-Exposition beendet und ein Substrat mit Goldnanopartikeln in die so behandelte Lösung gegeben. Auf diesem Substrat erfolgte dann, auch ohne Belichtung, ein homogenes Wachstum der Goldnanopartikel auf der gesamten Oberfläche.

Um Goldnanopartikel ortsaufgelöst auf einem Substrat zu vergrößern, sind schnell ablaufende Prozesse nötig, um Diffusion zu minimieren. Es ist bekannt, dass Goldnanopartikel in einem Sol-Gel unter UV-Bestrahlung durch Reduktion von AuCl_4^- schneller wachsen, wenn ein geringer Anteil eines Alkohols wie Methanol oder Ethanol zugesetzt wird [99]. Dies konnte auch hier bestätigt werden. Substrate, die in einer wässrigen HAuCl_4 -Lösung mit UV-Licht bestrahlt wurden, zeigten ein sehr langsames, oder überhaupt kein Wachstum. Der Zusatz von Ethanol führte hingegen zu einem sehr schnellen Wachstum.

Dabei tritt die Vergrößerung der Goldnanopartikel nur unter UV-Bestrahlung auf. Ethanol allein zeigt also keine reduzierende Wirkung. In [145] werden folgende Reaktionsschritte zur Reduktion von AuCl_2^- in Gegenwart eines Alkohols vorgeschlagen:



Auch nach [145] läuft die Reduktion von Au(I)-Ionen zu elementarem Gold langsamer ab, als die Reduktion von Au(III)-Ionen zu Au(I)-Ionen. Trotzdem läuft die Reaktion schnell genug ab, um eine ortsaufgelöste Goldnanopartikelvergrößerung zu erlauben, wie später gezeigt wird.

3.2.2 Herstellungsprozess

In Abbildung 27 ist der gesamte Prozess zur örtlich aufgelösten Goldnanopartikelvergrößerung mittels UV-Belichtung schematisch dargestellt.

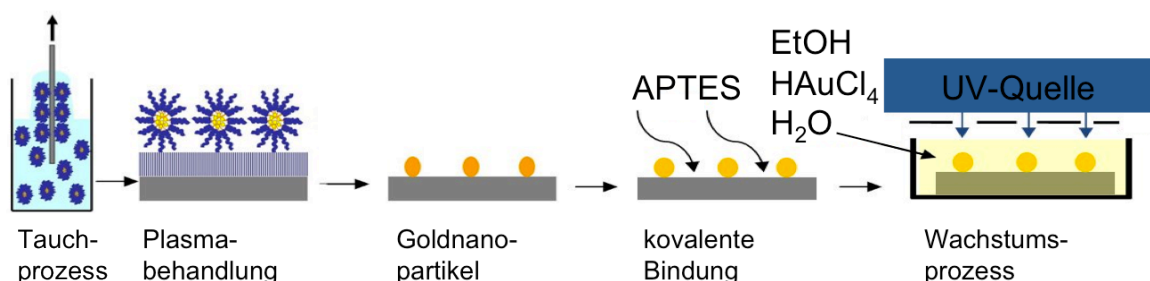


Abbildung 27: Ortsaufgelöste Goldnanopartikelvergrößerung. Hier ist der gesamte, UV-induzierte Wachstumsprozess schematisch dargestellt.

In Abbildung 28 ist die Vergrößerung von Goldnanopartikeln unter variierender Bestrahlungszeit gezeigt. Dabei ist schon nach 2,5 Minuten ein deutliches Größenwachstum

3. Binäre Nanopartikelmuster und UV-induzierte stromlose Abscheidung

erkennbar, das mit längerer Bestrahlungszeit weiter zunimmt. Eine qualitative Größenanalyse im REM ergibt folgenden Zusammenhang zwischen Bestrahlungszeit und Größe der Partikel:

Belichtungszeit	Größe der Nanopartikel
0 min.	8,3 nm +/- 5,2 nm
1 min.	10,2 nm +/- 6,7 nm
2 min.	13,1 nm +/- 6,0 nm
2,5 min.	14,8 nm +/- 6,5 nm

Tabelle 1: Durchmesser der Goldnanopartikel, abhängig von der Belichtungszeit.

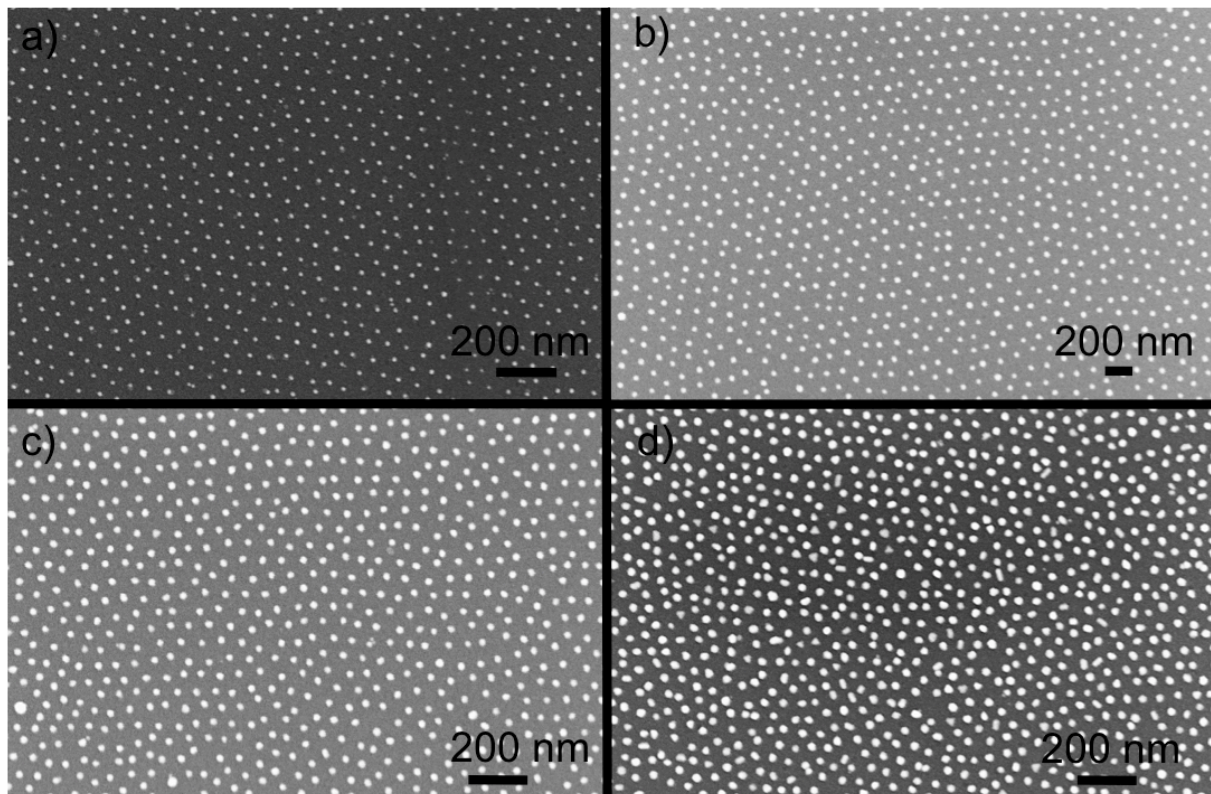


Abbildung 28: Vergrößerung der Goldnanopartikel durch UV-induziertes Wachstum. Auf diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind Goldnanopartikel nach verschiedenen Bestrahlungszeiten gezeigt. Dabei wurde das Substrat nach dem in Kapitel X beschriebenen Vorgehen in einer Lösung im Mischungsverhältnis 1:1 Ethanol – Goldlösung bestrahlt. Von a) nach d) ist eine Zunahme der Partikelgröße zu erkennen. Dabei beträgt die Bestrahlungszeit in a) 0 Min, in b) 1 Min, in c) 2,5 Min und in d) 3 Min.

Verlängert man die Bestrahlungszeit über einige Minuten hinaus, so erhält man flache, schollenartige Goldplatten mit einer polyederförmigen Geometrie. Dies wird auch sowohl für die chemische Reduktion als auch für die photochemische Reduktion von HAuCl_4 beschrieben [146], [147]. Die Ursache für die Ausbildung einer anisotropen Morphologie liegt in der unterschiedlichen Oberflächenenergie verschiedener Kristallebenen [147]. Bei einer noch längeren Bestrahlungszeit bildet sich schließlich ein geschlossener Goldfilm aus. Beide Effekte sind in Abbildung 29 gezeigt.

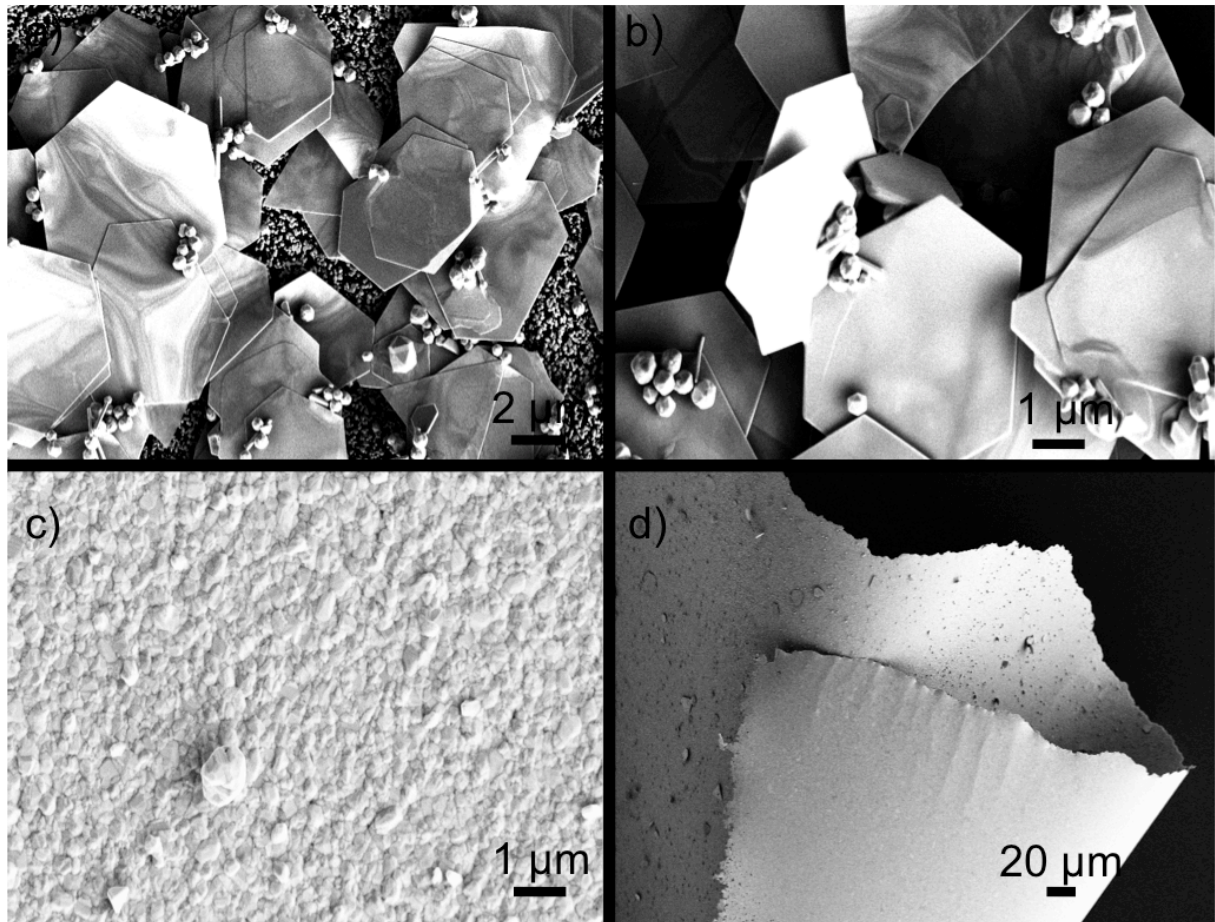


Abbildung 29: Morphologien bei mehreren Minuten Bestrahlungszeit. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen in a) und b) sind flache Goldpolyeder gezeigt, die sich bei der UV-induzierten Reduktion ergeben. Für diese Aufnahmen wurden die Proben in einer 1:15 Ethanol – Goldlösung für 10 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Aufnahme c) zeigt einen geschlossenen Goldfilm, der durch Bestrahlung einer Probe in einer 1:10 Ethanol – Goldlösung für 35 Minuten bestrahlt wurde. In Aufnahme d) ist gezeigt, wie sich ein solcher Film nach einer Plasmabehandlung (H_2 , 100 mTorr, 300W, 10 sek.) vom Substrat ablöst. Dabei bleibt die Integrität des Films erhalten.

Um die orts aufgelöste Goldpunktvergrößerung zu demonstrieren, wurde das Substrat mit einem dünnen Metallfilm abgedeckt. Dieser Metallfilm wurde mit einer Nadelspitze perforiert, um eine Lochmaske zu erhalten. Anschließend wurde das Substrat in einer Ethanol-Goldlösung unterhalb des perforierten Metallfilms mit UV-Licht belichtet. Dabei ergibt sich unterhalb der Löcher ein Beugungsmuster, das als Größenverteilung des Nanopartikelmusters auf dem Substrat abgebildet wird. Diese Größenverteilung entspricht in etwa der Struktur der Fresnellinsen, wie sie in Abbildung 24 gezeigt sind.

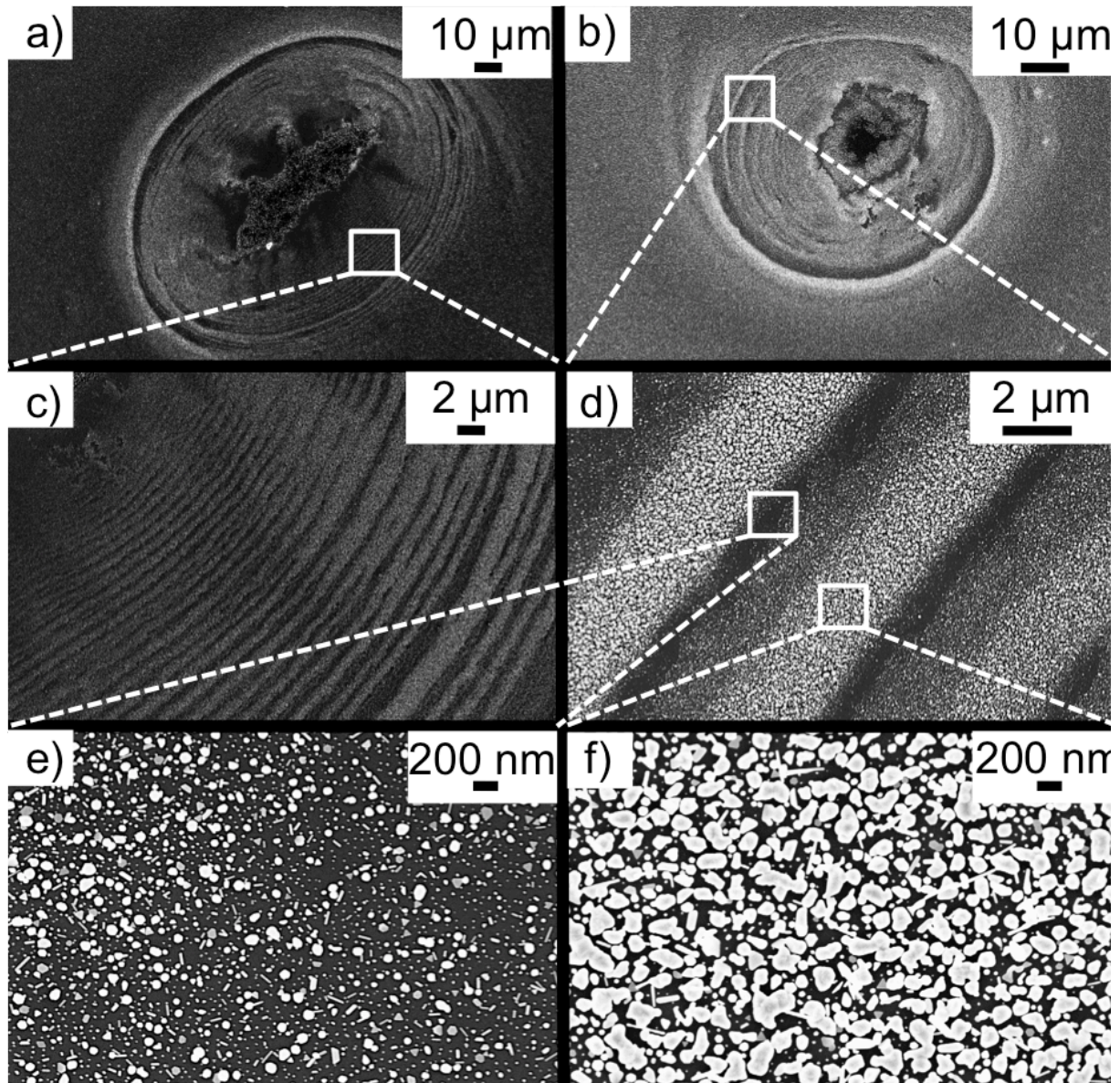


Abbildung 30: UV-induzierte stromlose Abscheidung unter einer Lochmaske. Auf diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind vergrößerte, quasi-hexagonal geordnete Goldnanopartikelmuster zu sehen, die in einer Ethanol – Goldlösung (1:3) mit UV-Licht bestrahlt wurden. Dabei wurde als Maske eine Metallfolie verwendet, die mit kleinen Löchern ($D < 0,1$ mm) perforiert war. Die Bestrahlungszeit betrug in allen Fällen 30 Minuten. Aufnahme a) und b) zeigen eine Übersicht der direkt unter der Lochmaske entstandenen Struktur. Aufnahme c) und d) zeigen die Ringstruktur, die sich am Rande der Strukturen aus a) und b) ausbildet und die den Beugungsordnungen entspricht. Aufnahme e) zeigt einen Bereich am Rand der Struktur, der nicht belichtet wurde. Hier ist nur ein sehr geringes Größenwachstum aufgetreten. Aufnahme f) zeigt einen Bereich innerhalb der Ringe aus Aufnahme c) und d). Hier ist ein sehr starkes Größenwachstum aufgetreten.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden binäre Nanopartikelmuster mittels der mizellaren Blockcopolymeren Nanolithographie hergestellt. Anhand von ähnlichen theoretischen Modellen wurde gezeigt, dass sich die Anzahl der ringförmig um ein Zentralmizelle angeordneten Mizellen ändert, wenn der intermizellare Abstand variiert. Dies lässt sich nutzen, um durch eine veränderte Tauchbeschichtungsgeschwindigkeit die Morphologie der entstehenden binären Strukturen zu kontrollieren, was mit bisherigen Verfahren nicht möglich war. Mit dieser neuen Technik wurden binäre Muster aus Eisenoxidnanopartikeln mit ca. 3,6 umgebenden und ca. 5,2 umgebenden Goldnanopartikeln hergestellt. Das Vorliegen ferromagnetischer Eisenoxidnanopartikel wurde mittels einer EELS-Messung bestätigt. Solche Eisenoxidnanopartikel sind insbesondere für neue magnetische Speichermaterialien von Interesse.

Weiterhin wurde eine Methode entwickelt, welche die stromlose Abscheidung mit einer UV-Belichtung kombiniert. Dabei findet im Gegensatz zu anderen Methoden ein Größenwachstum der Goldnanopartikel hauptsächlich an den belichteten Stellen statt. Dies erlaubt es erstmalig, die Größe der Goldnanopartikel orts aufgelöst zu kontrollieren. Dieser Effekt ist auf den Zusatz eines Alkohols zurückzuführen, der durch Radikalbildung die schnelle Reduktion von sonst sehr langlebigen Au(I)-Ionen zu elementarem Gold ermöglicht. Dadurch wird eine weitreichende Diffusion von Au(I)-Ionen verhindert und eine lokale Goldnanopartikelvergrößerung ermöglicht. Die Größe der Nanopartikel lässt sich durch die Bestrahlungsdauer einstellen. Durch den Einsatz einer (photolithographischen) Maske können Bereiche abgeschattet werden, in denen sich kaum Wachstum einstellt. Mit dieser Kombination aus bottom-up (BCML) und top-down (Photolithographie) lassen sich Nanopartikelmuster erzeugen, wie sie auch für die Herstellung von in der Optik genutzten Fresnellinsen verwendet werden. Somit eröffnet diese Technik einen neuen Zugang zur Herstellung mikrooptischer Elemente.

3.4 Materialien und Methoden

Binäre Nanostrukturen

Für die Herstellung binärer Strukturen wurden entweder Deckgläser 20 mm x 20 mm (Roth, Karlsruhe) oder Siliziumwafer (Siegert Consulting e.K., Aachen. 100 mm, Grade A, N/Ph doped, 1-5 Ohm/cm) verwendet.

Zuerst wurden die Glasssubstrate in Caroscher Säure (1 Teil 30% Wasserstoffperoxid, 3 Teile konzentrierte Schwefelsäure) für mindestens 1 h gereinigt. Anschließend wurden die Substrate gründlich mit deionisiertem Wasser ($R > 18 \text{ M}\Omega$) gespült und dann bis zur endgültigen Verwendung in einem Wasserbad gelagert. Vor dem Tauchprozess in die mizellare Blockcopolymerlösung wurden die Substrate im Stickstoffstrom getrocknet.

Folgende mizellare Lösungen wurden benutzt:

Mit Goldsalz beladene Mizellen:

Polystyrol-*block*-Poly(2)-vinylpyridin, (PS-*b*-P2VP; $M_n(\text{PS})=216000$, $M_n(\text{PVP})=60000$, $M_w/M_n=1.05$; Polymer Source Inc, Montreal, Kanada) wurde in einer Konzentration von 3 mg/ml in Toluol p.a. (Merck, Darmstadt, Deutschland) gelöst.

Mit Eisensalz beladene Mizellen:

Polystyrol-*block*-Poly(2)-vinylpyridin, (PS-*b*-P2VP; $M_n(\text{PS})=190000$, $M_n(\text{PVP})=55000$, $M_w/M_n=1.10$; Polymer Source Inc, Montreal, Kanada) wurde in einer Konzentration von 2 mg/ml in Toluol p.a. (Merck, Darmstadt, Deutschland) gelöst.

Beide Polymerlösungen wurden für mindestens 24 h gerührt.

Im nächsten Schritt wurde das jeweilige Metallsalz in einer dem Beladungsparameter entsprechenden Menge hinzugegeben. Der Beladungsparameter L ist hierbei durch

$$m_{\text{Goldsalz}} = \frac{m_{\text{PS-b-P2VP}} \times M_{\text{Goldsalz}} \times [\text{Units VP}] \times L}{M_{\text{PS-b-P2VP}}} \quad (14)$$

gegeben. Nach Zugabe des Goldsalzes ($L=0,4$) wurde für mindestens weitere 24 h gerührt, nach Zugabe des Eisensalzes ($L=0,8$) wurde mindestens 7 Tage gerührt. Die hergestellten Lösungen wurden ohne weitere Schritte verwendet. Als Goldsalz wurde $\text{HAuCl}_4(3\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich, München), als Eisensalz $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(9\text{H}_2\text{O})$ (Sigma Aldrich, München) hinzugegeben. Der Tauchprozess erfolgte immer zuerst in die mit Eisensalz versehene mizellare Lösung.

Um binäre Strukturen mit 5,15 umgebenden Goldsalzmizellen zu erzeugen, wurde ein Rückzugsgeschwindigkeit von 16 mm/s verwendet, für die Herstellung von Strukturen mit 3,64 umgebenden Goldsalzmizellen wurde eine Rückzugsgeschwindigkeit von 24 mm/s verwendet.

Die anschließende Plasmabehandlung erfolgte in einem Plasmasystem 100 der Firma PVA TePla (Asslar). Die Substrate wurden für 20 Minuten einem Sauerstoffplasma (5.0 grade, Linde Gas, Pullach) mit 150 W-Leistungseinspeisung und 0,4 mbar Druck ausgesetzt.

UV induzierte stromlose Abscheidung

Für die Herstellung binärer Strukturen wurden ebenfalls entweder Deckgläser 20 mm x 20 mm (Roth, Karlsruhe) oder Siliziumwafer (Siegert Consulting e.K., Aachen. 100 mm, Grade A, N/Ph doped, 1-5 Ohm/cm) verwendet.

Die Herstellung von quasi-hexagonal geordneten Goldnanopartikelmustern geschah völlig analog zum Vorgehen bei binären Strukturen. Es wurde hierzu folgende mizellare Lösung benutzt:

Polystyrol-*block*-Poly(2)-vinylpyridin, (PS-*b*-P2VP; $M_n(\text{PS})=110000$, $M_n(\text{PVP})=52000$, $M_w/M_n=1.15$; Polymer Source Inc, Montreal, Kanada) in einer Konzentration von 5 mg/ml in Toluol p.a. (Merck, Darmstadt, Deutschland). Hierzu wurde $\text{HAuCl}_4(3\text{H}_2\text{O})$ -Goldsalz (Sigma-Aldrich, München) entsprechend dem Beladungsparameter $L=0,5$ gegeben.

Zur kovalenten Bindung der Goldnanopartikel an die Glasoberfläche wurde eine Abscheidung aus der Gasphase vorgenommen. Hierzu wurde 30 μL 3-Aminopropyltriethoxysilan (Sigma-Aldrich, München) in ein kleines Gefäß gegeben und zusammen mit dem Substrat in einem Exsiccator platziert. Dieser wurde bis auf 0,3 mbar evakuiert. Anschließend wurde die zur Pumpe führende Leitung geschlossen und das Substrat für weitere 30 Minuten im Exsiccator belassen. Abschließend wurde die Probe für 60 Minuten in einem Ofen bei 80°C inkubiert [148].

Die verwendete Goldsalzlösung bestand aus einer 7 mM, wässrigen Lösung aus $\text{HAuCl}_4(3\text{H}_2\text{O})$ (Sigma-Aldrich, München) und deionisiertem Wasser ($R > 18 \text{ M}\Omega$). Diese Lösung wurde jeweils in dem im Text angegebenen Verhältnis mit Ethanol p.a. (Roth, Karlsruhe) gemischt.

Das Substrat wurde in eine Kunststoffpetrischale (35mm, LOT, Darmstadt) gegeben und ca. 1 mm hoch mit der ethanolischen Goldlösungsmischung bedeckt (typischerweise 3 ml Lösung).

Die UV-Bestrahlung erfolgte in einem UVACUBE 100 der Firma Hönle (Gräfelfing, Deutschland) mit einer Quecksilberlampe. Wenn im Text angegeben, wurde die Petrischale während der UV-Bestrahlung mit einer Lochmaske bedeckt.

Nach der UV-Bestrahlung wurde das Substrat aus der Petrischale entnommen und gründlich mit deionisiertem Wasser gespült. Die Trocknung erfolgte anschließend an Luft.

Die Partikelgrößenbestimmung erfolgte mit dem Open Source Softwarepaket ImageJ (<http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>). Hierzu wurde der in die Software integrierte Algorithmus verwendet.

4. Superhydrophile Quarzglasoberflächen

Beschlagen von Glas beobachtet man häufig, sei es z.B. beim Spiegel im Badezimmer oder bei der Autoscheibe in der kalten Jahreszeit. Verantwortlich für den opaken Film, der sich dabei bildet, sind kleine Wassertröpfchen. Diese entstehen durch Kondensation an der Scheibe. Jeder dieser Tropfen wirkt dabei einzeln als diffraktives Element. Dadurch entsteht der Eindruck eines milchigen Filmes und die Transmission wird stark vermindert bzw. die Transparenz des Glases geht verloren. Dies setzt auch bei Gewächshäusern, medizinischen Geräten, Solaranlagen, analytischen Verfahren und sämtlichen Optiken, die im Außenbereich betrieben werden, die Effizienz stark herab [149], [150], [149], [151]. Im nachfolgenden Kapitel wird die Herstellung von Quarzglasoberflächen beschrieben, die nicht mehr, oder nur noch sehr eingeschränkt, beschlagen.

4.1 Einführung

Für die Beschlagsneigung ist das Benetzungsverhalten des Substrates von entscheidender Bedeutung. Ein wichtiger Parameter, um die Benetzung eines Substrates mit einer Flüssigkeit zu beschreiben, ist der Kontakt- oder Benetzungswinkel. Dieser gibt den Winkel zwischen einer Flüssigkeitsoberfläche und der Substratoberfläche, wie in Abbildung 31 gezeigt, an. Der Winkel, den die Flüssigkeit mit dem Substrat bildet, wird durch die Oberflächenspannung der verschiedenen Mediengrenzen bestimmt und genügt Youngs Gleichung (Formel 15):

$$0 = \gamma_{f-fl} - \gamma_{f-g} - \gamma_{fl-g} \cos(\theta_c) \quad (15)$$

Hierbei wird die jeweilige Oberflächenspannung durch γ beschrieben (siehe Abbildung 31) und der Kontaktwinkel mit θ_c bezeichnet.

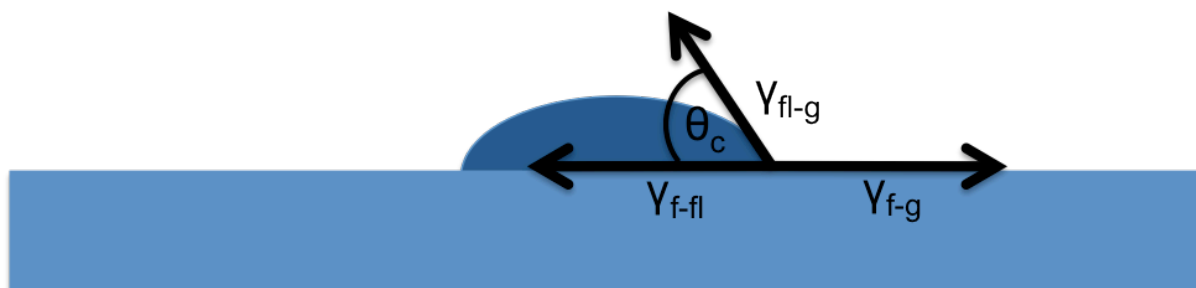


Abbildung 31: Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie. In dieser Abbildung sind die in Formel 13 auftretenden Oberflächenenergien und der daraus resultierende Kontaktwinkel eingezeichnet.

Der Kontaktwinkel ist außerdem ein direktes Maß dafür, wie hydrophil bzw. hydrophob eine Oberfläche ist. Als superhydrophil werden Oberflächen bezeichnet, die einen Kontaktwinkel nahe 0° aufweisen, also das Substrat vollständig benetzen. Oberflächen mit einem Benetzungswinkel bis zu 90° werden als hydrophil, Oberflächen mit einem Kontaktwinkel von mehr als 90° als hydrophob und Materialien mit einem Benetzungswinkel von mehr als 150° werden als superhydrophob bezeichnet.

Um den Kontaktwinkel zu bestimmen, existieren mehrere Verfahren. Die am häufigsten Verwendeten sind die statische und die dynamische Methode [152]. In ersterem Fall wird durch eine feine Kanüle eine kleine, definierte Flüssigkeitsmenge auf ein Substrat aufgebracht. Der entstehende Tropfen wird photographisch mit einer Kamera festgehalten.

Anschließend wird der Kontaktwinkel mit einer Software zur Bildanalyse bestimmt. Die dynamische Messmethode verwendet denselben Aufbau wie die statische, allerdings wird hier kein ruhender Tropfen vermessen. Nach dem Aufbringen eines Tropfens bleibt die Kanüle in Kontakt mit diesem und es wird langsam Flüssigkeit zugeführt. Der maximale Kontaktwinkel, der sich beim Wachstum des Tropfens ausbildet, ist der Fortschreitewinkel. Danach wird der Tropfen durch Absaugen wieder verkleinert und der minimale Benetzungswinkel, ist der Rückzugswinkel. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten wird die Kontaktwinkelhysterese genannt.

Je nach untersuchtem Material eignet sich die dynamische oder statische Messmethode besser. Generell wird meist die dynamische Kontaktwinkelmessung verwendet, da sie reproduzierbarere Ergebnisse liefert. Dies liegt unter anderem daran, dass durch den wachsenden bzw. schrumpfenden Tropfen über einen größeren Oberflächenbereich gemittelt wird und deshalb lokale Verschmutzungseffekte einen geringeren Einfluss haben. Jedoch eignet sich diese Methode nur bedingt für extrem kleine Kontaktwinkel, wie sie bei superhydrophilen Oberflächen auftreten, da sich hier kein messbarer Tropfen ausbildet. Deshalb wurde hier auf die statische Kontaktwinkelmessung zurückgegriffen.

Um den Kontaktwinkel eines Materials zu beeinflussen, existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Oberfläche chemisch modifiziert werden. So kann der Benetzungswinkel einer Glasoberfläche z.B. durch das Anbinden eines unpolaren, organischen Silanes erhöht werden [153].

Zum anderen hängt der Kontaktwinkel eines Substrates auch von der Mikro- bzw. Nanostruktur ab. Hierbei können zwei Fälle unterschieden werden (siehe Abbildung 32). Bis zu einer bestimmten kritischen Strukturgröße bzw. Abstand wird durch eine Nanostrukturierung die aktive Oberfläche des Substrates vergrößert, so dass der Kontaktwinkel kleiner wird.

Dieser Fall ist der sogenannte Wenzel-Fall [154]. Hier wird das Substrat vollständig benetzt und mit zunehmender Rauheit des Substrates sinkt der Kontaktwinkel θ_c^w nach Wenzel gemäß Formel 16:

$$\cos\theta_c^w = r \cos\theta_c \quad (16)$$

Dabei wird der Kontaktwinkel eines flachen Substrates mit θ_c bezeichnet und r entspricht dem Verhältnis zwischen realer Oberfläche und der auf die x-y-Ebene projizierten Oberfläche.

Ab einem kritischen Aspektverhältnis der Nanostrukturierung wird die Substratoberfläche nicht mehr vollständig benetzt, sondern zwischen den einzelnen Strukturen bilden sich mit Luft gefüllte Taschen. Dieser Fall nennt sich Cassie-Fall und der resultierende Kontaktwinkel θ_c^c berechnet sich wie folgt [155]:

$$\cos\theta_c^c = r_f \phi_s \cos\theta_c + \phi_s - 1 \quad (17)$$

Hierbei wird durch r_f analog zu r in Gleichung 16 die Rauheit des benetzten Substrates beschrieben und ϕ_s gibt das Verhältnis zwischen benetztem und unbenetztem Substrat an.

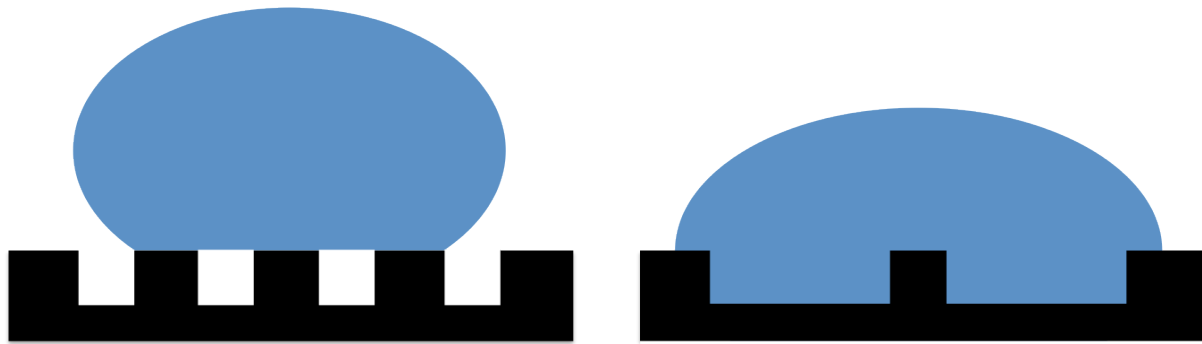


Abbildung 32: Benetzung im Cassie bzw. im Wenzel Fall. In dieser Abbildung ist links der sogenannte Cassie Fall der Benetzung dargestellt, bei welchem ein Flüssigkeitstropfen das Substrat nicht vollständig benetzt. Rechts ist der Wenzel Fall gezeigt, bei dem ein Flüssigkeitstropfen das Substrat trotz Strukturierung vollständig benetzt.

Auch die Natur nutzt den Einfluss einer Mikro- / Nanostrukturierung auf das Benetzungsverhalten. Die superhydrophoben Eigenschaften von Lotusblättern wurden bereits in Kapitel 1 angesprochen. Ein weiteres Beispiel sind die feinen Härchen (sogenannte Mikrosetae) an den Füßen von Wasserläufern. Diese führen analog zum Cassie Fall zum Einschluss kleinster Luftbläschen und verhindern so eine Benetzung der Beine. Dies ermöglicht es dem Tier, über die Wasseroberfläche zu laufen ohne einzusinken [156]. Andere Spinnenarten benutzen ähnliche Strukturen, sogenannte Plastrone, um eine Benetzung durch Wasser zu verhindern. Dadurch bildet sich unter Wasser eine dünne Luftschicht um ihrem Körper aus. Diese Schicht dient dem Tier als Luftvorrat zur Atmung unter Wasser [157]. Einige dieser in der Natur vorkommenden Strukturen sind in Abbildung 33 gezeigt.

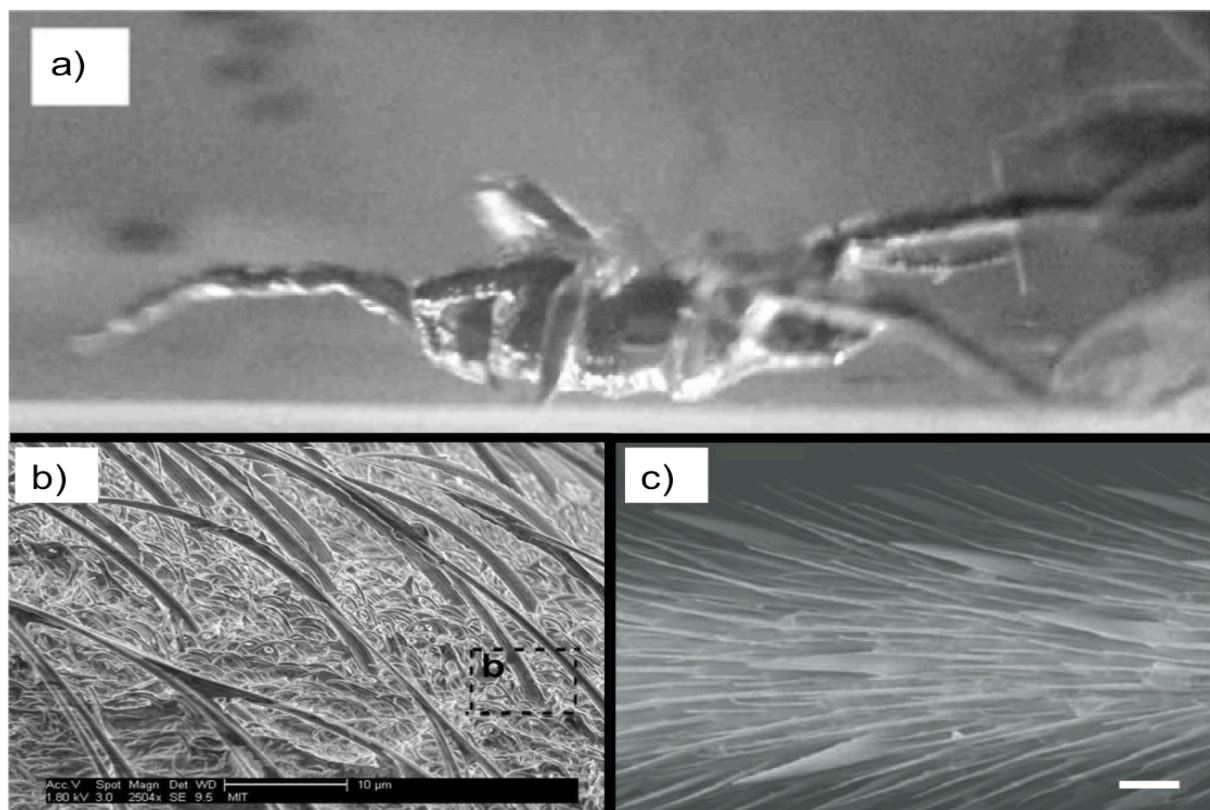


Abbildung 33: Natürliche Nanostrukturierung, die das Benetzungsverhalten ändert. In a) ist eine photographische Aufnahme von Dolomedes Triton, einer Spinnenart, unter Wasser gezeigt. Das Tier umgibt aufgrund seines hydrophoben Körpers eine ca. 0,2 mm dicke Luftschicht. Diese ermöglicht es dem Insekt unter Wasser zu atmen. Die Luftschicht ist an dem silbernen Glitzern im Photo mit bloßem Auge zu erkennen. In der elektronenmikroskopischen Aufnahme in b) ist ein vergrößerter Ausschnitt des Körpers der Spinne zu sehen. Hier sind die feinen Strukturen zu erkennen, die zu einer hydrophoben Oberfläche führen. In c) ist die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Beines von Gerris Regimis, einem Wasserläufer, zu sehen. Dessen Strukturierung erzeugt ebenfalls eine hydrophobe Oberfläche und ermöglicht es dem Tier, auf der Wasseroberfläche zu laufen. Die Größe des Maßstabs beträgt 200 nm. Abbildung a) und b) sind aus [157] entnommen, c) stammt aus [156].

4. Superhydrophile Quarzglasoberflächen

Ob sich ein geschlossener Wasserfilm auf einem Substrat bilden kann, wird durch den Benetzungswinkel bestimmt. Bei einem hydrophoben Substrat bildet sich kein geschlossener Film aus, sondern lediglich isolierte Wassertropfen. Bei einem hydrophilen bzw. superhydrophilen Substrat hingegen liegt ein geschlossener Film vor. Dies beeinflusst die optischen Eigenschaften, wie in Abbildung 34 dargestellt ist. Isolierte Wassertropfchen sorgen durch Streuung für den Eindruck eines opaken Filmes. Bildet sich hingegen ein homogener Film aus, so wirkt der Wasserfilm lediglich wie eine dünne Schicht mit anderem Brechungsindex. Dies führt zu einer Parallelversetzung transmittierter Lichtstrahlen und hat nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Transmission.

Ein weiterer Vorteil von superhydrophilen Schichten ist, dass sie ganz ähnlich zu superhydrophoben Schichten, auch ein Selbstreinigungsverhalten aufweisen [150], [158]. Somit wird nicht nur die Beschlagsneigung verringert, sondern auch die Kontaminationsneigung reduziert. Dies erhöht die Transmission ebenfalls.

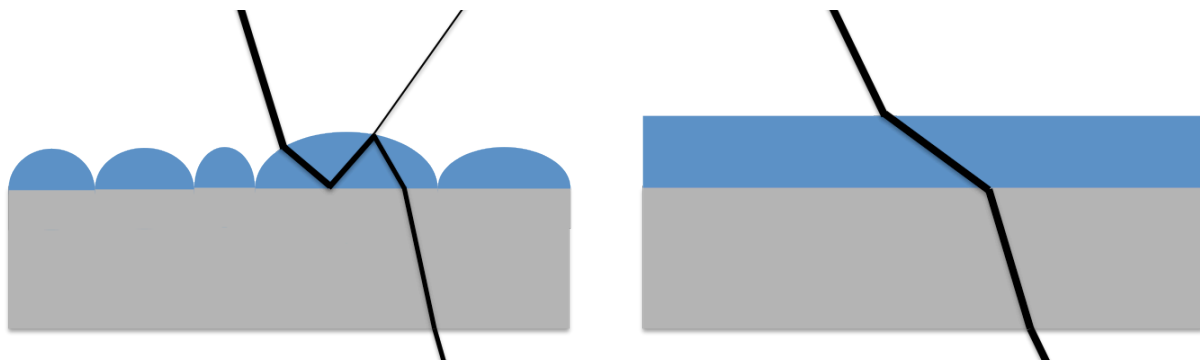


Abbildung 34: Wirkung eines Wasserfilms bzw. von Wassertropfen auf die Lichtpropagation. Im Falle von einzelnen Tropfen wirkt jeder Tropfen wie eine Linse. Das Licht wird je nach Einfallswinkel mehrmals (total)reflektiert. Durch den längeren optischen Weg erfährt es eine stärkere Absorption. Da jeder Wassertropfen eine andere Form hat, tritt an jeder Stelle des Substrates eine andere Streuung ein, was zu einem diffusen Reflexions- bzw. Transmissionsverhalten führt. Dies erweckt den Eindruck eines opaken, milchigen Filmes. Im Falle einer homogenen Schicht ist der optische Weg kürzer und der Lichtstrahl erleidet deshalb auf seinem Weg kaum Absorptionsverluste. Der Lichtstrahl wird durch die dünne Wasserschicht kaum abgeschwächt, sondern lediglich parallel versetzt.

Die negativen Auswirkungen des Beschlagens auf die optische Wirkung lassen sich verhindern, wenn eine superhydrophile Oberfläche vorliegt. Hierzu existieren mehrere bekannte Ansätze. Kommerziell erhältliche Lösungen zur Applizierung z.B. auf Brillen bestehen aus polaren Molekülen, die auf chemischen Wege eine extrem hydrophile Oberfläche schaffen. Allerdings lassen sich diese Schichten leicht abwaschen und müssen deshalb relativ häufig aufgebracht werden [159].

Andere Verfahren führen zu einer dauerhafteren superhydrophilen Oberfläche. Titanoxid zeigt beispielsweise unter UV-Bestrahlung superhydrophiles Verhalten. Die Ursache hierfür ist immer noch nicht vollständig verstanden. In [160] wird berichtet, dass UV-Bestrahlung zu einer Zunahme an polaren OH-Gruppen an der Oberfläche des Films führt. Dies resultiert in einem geringeren Kontaktwinkel. Weiterhin ist Titanoxid photokatalytisch aktiv und spaltet Kohlenstoffbindungen. Dies reduziert Kontaminationen und führt so zu einer Zunahme der hydrophilen Eigenschaften [161]. Jedoch verliert Titanoxid seine superhydrophilen Eigenschaften nach einiger Zeit ohne Bestrahlung wieder.

Weitere Ansätze, um superhydrophile Oberflächen zu erzeugen, bestehen in der Verwendung sehr viskoser, vernetzter kolloidaler Suspensionen (Sol-Gel) [126]. Deren mikro / nanoporöse Struktur erhöht die Oberflächenrauheit und führt so nach Wenzel (Formel 16) zu einem geringeren Kontaktwinkel. Auf diesem Prinzip beruhen auch rein kolloidale Verfahren, mit denen ebenfalls eine größere Oberflächenrauheit geschaffen und so der Benetzungswinkel reduziert wird [162].

Alle diese Verfahren sind nur begrenzt stabil über Zeiträume von Tagen oder Wochen. Ihre Wirksamkeit wird entweder durch mechanische oder thermische Belastung, sowie durch

Schmutzeffekte schnell herabgesetzt. Eine Möglichkeit zur Verbesserung stellen hier biomimetische Ansätze dar. Um die am Anfang des Kapitels gezeigten natürlichen Beispiele zu kopieren, müssen extrem große Aspektverhältnisse erzeugt werden. Nanodrähte aus Zinkoxid mit einer Höhe von 1,2 μm und einem Durchmesser von unter 150 nm, wie sie in [163] gezeigt werden erfüllen diese Anforderungen. Der Herstellungsprozess solcher Strukturen ist aber kompliziert und relativ aufwändig.

Um eine dauerhaft hydrophile Glasoberfläche mit verhältnismäßig geringem Aufwand herzustellen, lässt sich eine Kombination aus chemischer Modifikation und Strukturierung anwenden. Ein durch eine chemische Behandlung leicht hydrophiles Substrat lässt sich durch eine Nanostrukturierung mit geringem Aspektverhältnis als in [163] in einen superhydrophilen Zustand überführen.

4.2 Herstellung superhydrophiler Quarzglasoberflächen

Zur Nanostrukturierung wird neben anderen Verfahren auch reaktives Ionenätzen (RIE) verwendet. Neben dem Materialabtrag verändert dieses die behandelte Oberfläche, bei geeigneten Bedingungen, auch chemisch. Es ist bekannt, dass bei bestimmten Plasmaprozessen Ionen in das Substrat implantiert werden. So werden in einer Fluoratmosphäre z.B. F-Atome in eine SiO_2 -Matrix eingebaut [164], [2].

SiO_2 mit Fluoranteilen wird unter anderem bei der Chipherstellung als Isolator verwendet. Bei der Produktion integrierter Schaltungen wird es entweder thermisch auf dem Siliziumwafer aufgewachsen, oder es wird durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl. „*plasma enhanced chemical vapour deposition*“ – PECVD) abgeschieden. Hierzu wird ein Reaktionsgas in eine Reaktionskammer, in der ein Plasma existiert, eingebracht. In diesem werden dann die reaktiven Spezies auf dem Substrat abgeschieden. Für die Fabrikation von Siliziumoxidschichten wird als Reaktionsgas meist Tetraethylorthosilicat (TEOS) verwendet [165].

Wird während des PECVD-Prozesses noch ein weiteres fluorhaltiges Prozessgas, wie z.B. CF_4 hinzugefügt, entsteht fluoriniertes Siliziumdioxid (SiO_xF_y) [165]. Dieses besitzt eine geringere Dielektrizitätszahl und führt so zu geringeren elektrischen Verlusten. Solche Schichten sind jedoch nicht stabil unter atmosphärischen Bedingungen. Das äußert sich unter anderem in einer Änderung der Dielektrizitätszahl mit fortschreitender Lagerdauer. Dieser Effekt wird hauptsächlich der Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre zugeschrieben (Abbildung 35) [166], [167]. Fluoriniertes Siliziumdioxid besitzt demnach hydrophile Eigenschaften. Gleichzeitig ist bekannt, dass durch einen reaktiven Ionenätzprozess, bei geeigneten Parametern und einer fluorhaltigen Ätzchemie, eine dünne SiO_xF_y -Schicht auf SiO_2 -Oberflächen erzeugt werden kann [168], [164].

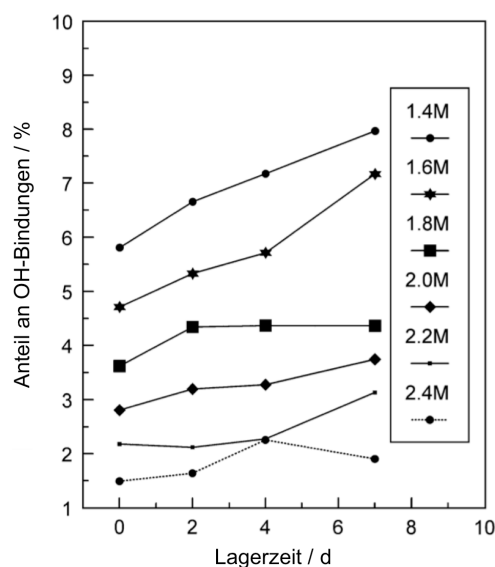


Abbildung 35: Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf SiO_xF_y -Filme. Hier ist ein SiO_xF_y -Film, der durch einen Abscheidungsprozess aus der Flüssigkeitsphase mittels H_2SiF_6 hergestellt wurde, untersucht worden. Der Prozentsatz an OH-Bindungen steigt sowohl mit variierenden Herstellungsparametern (Molarität der H_2SiF_6 -Lösung), als auch mit zunehmender Lagerdauer an Luft. Die Zunahme an OH-Gruppen mit wachsender Lagerzeit ist deutlich sichtbar (Abbildung aus [98]).

Wird ein Ätzprozess verwendet, der sowohl zur Bildung von Nanostrukturen als auch zur Formation eines dünnen Filmes aus fluoriniertem Siliziumdioxid führt, wird eine chemische Oberflächenmodifikation zusammen mit einer Nanostrukturierung erzielt.

Die zur Erhöhung des Kontaktwinkels nötige Nanostruktur muss kein geordnetes Muster aufweisen. Vielmehr genügt es, einen gewissen kritischen lateralen Abstand nicht zu überschreiten. Somit lassen sich auch stochastisch verteilte Nanostrukturen verwenden. Dies ermöglicht es, auf eine Maskierung zu verzichten und stattdessen einen Prozess zur Erzeugung von sogenanntem Nanogras bzw. RIE-Gras zu verwenden. Dabei beruht der Mechanismus der Nanograsformation auf einer erneuten Abscheidung von bereits geätztem Material (z.B. der Kammerwand) und einem daraus resultierenden Maskierungseffekt [169].

Der Einfluss der Nanograsformation auf den Kontaktwinkel lässt sich durch den Parameter r des Wenzel-Falles beschreiben. Dabei muss der Kontaktwinkel, der ohne Nanostrukturierung vorliegt, mit in Betracht gezogen werden. Mit einer chemischen Modifikation der Oberfläche durch eine SiO_xF_y -Schicht lässt sich, wie später noch gezeigt wird, ein Kontaktwinkel von ungefähr 6° erreichen. Bei dieser Oberfläche und der Annahme des Wenzel-Falles ergibt sich der Parameter r , der nötig ist um einen Kontaktwinkel von 6° auf 1° zu verringern nach Formel 16 zu: $r = 1,0053$.

Der Faktor r bestimmt sich aus dem Verhältnis zwischen realer Oberfläche und scheinbarer Oberfläche. Nimmt man säulenförmige Strukturen an den Ecken eines quadratischen Gitters mit einer Kantenlänge von a an, so befindet sich auf einer Fläche a^2 genau eine Säule. Damit ergibt sich für einen Säulendurchmesser von D und einer Höhe von h nach Formel 18 [170] ein Faktor r von:

$$r = \frac{D\pi h}{a^2} + 1 \quad (18)$$

Bei einem mittleren Abstand von 25 nm und einem Säulendurchmesser von ebenfalls 25 nm würde also nach Formel 18 bereits eine Säulenhöhe von unter 1 nm genügen um den Kontaktwinkel von 6° auf 1° zu reduzieren.

Der Kontaktwinkel von im Sauerstoffplasma gereinigten Quarzglas beträgt ca. 27° [171]. Dieser ist jedoch nicht langzeitstabil, sondern steigt unter atmosphärischen Bedingungen, unter anderem durch Kontamination mit organischem Material, schnell auf ca. 81° an [171]. Um einen Kontaktwinkel von 81° allein durch eine Nanostrukturierung auf unter 1° zu senken, wären bei gleichen Dimensionen, wie bei der vorhergehenden Betrachtung, Strukturen mit einer Höhe von rund 43 nm nötig.

Dabei ist bei dieser vereinfachten Betrachtung außer Acht gelassen, dass ab einer bestimmten Dimension der Nanostrukturen kein Benetzungsverhalten nach Wenzel mehr vorliegt, sondern der Cassie-Fall eintritt. Eine Vergrößerung der Strukturtiefe führt dann nicht mehr zu einem kleineren, sondern zu einem größeren Kontaktwinkel.

Um nanostrukturierte Oberflächen mit einer gleichzeitig erhöhten chemischen Hydrophilität herzustellen, wurde ein Ätzprozess im SF_6 -Plasma verwendet (Kapitel 4.5). Dieser führt zu den in Abbildung 36 gezeigten Nanostrukturen. Ein AFM-Höhenprofil dieser Strukturen ist außerdem in Abbildung 37 bzw. Abbildung 38 gezeigt.

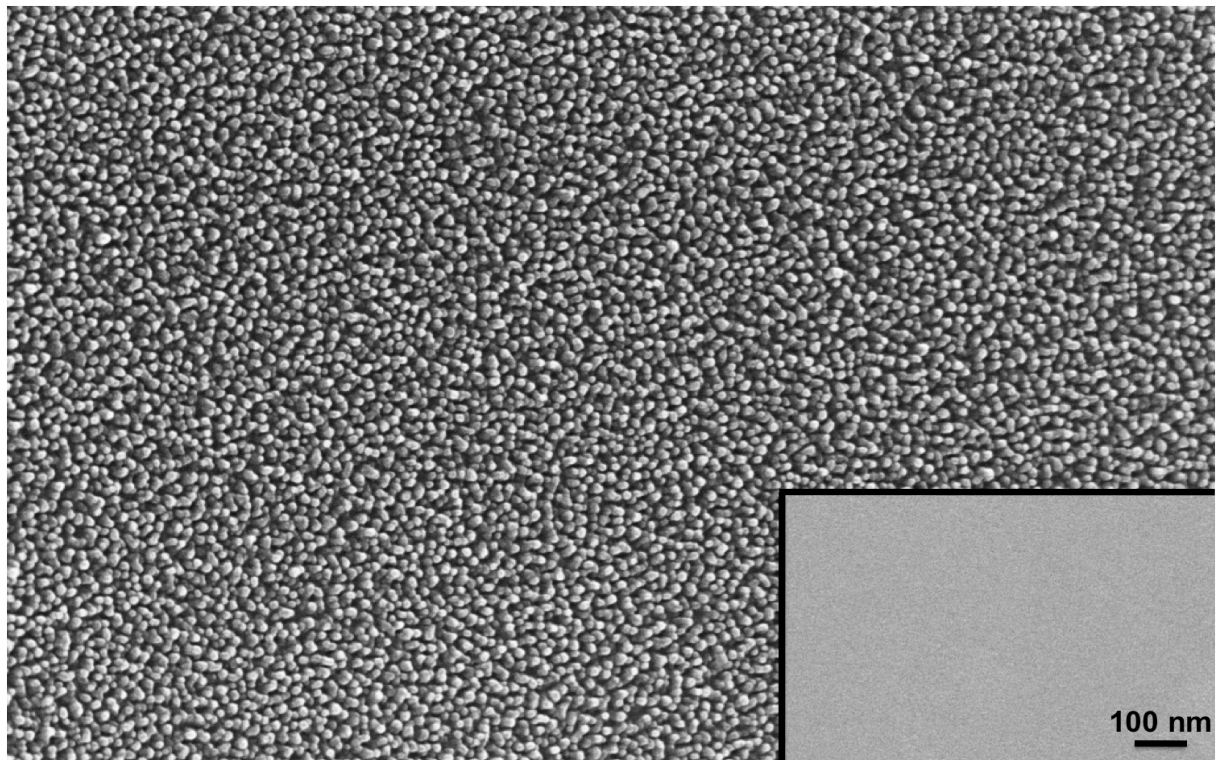


Abbildung 36: Stochastische Nanostrukturierung eines Quarzglassubstrates. Auf dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme ist ein Quarzglassubstrat gezeigt, das mit dem Ätzprozess zu Erzeugung von stochastischen Nanostrukturen behandelt wurde. Die Aufnahme erfolgte unter einem Winkel von 25° . Deutlich ist die sich ausbildende Säulenstruktur zu erkennen. Der Einsatz entspricht der Aufnahme einer unbehandelten Quarzglasoberfläche mit derselben Vergrößerung und unter demselben Winkel. Der Unterschied zur strukturierten Oberfläche ist deutlich zu erkennen.

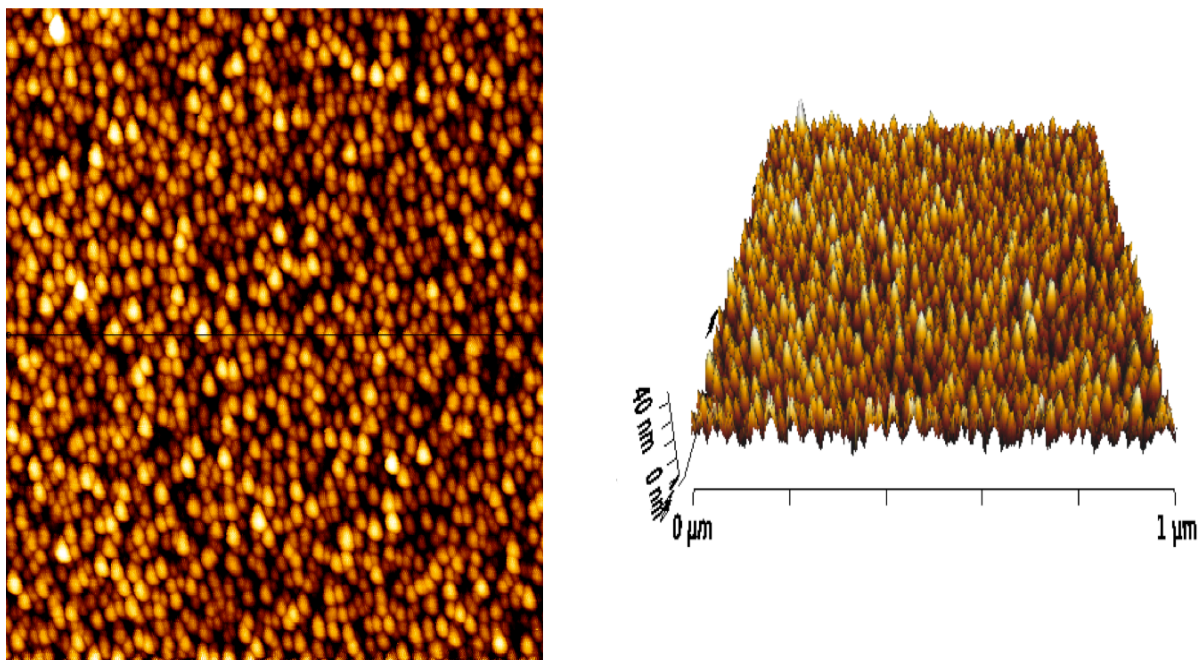


Abbildung 37: AFM-Aufnahmen in der Übersicht. Auf der linken Seite ist eine 2-dimensionale Aufsicht der stochastischen Nanostrukturen aus Abbildung 36 gezeigt. Die schwarze Linie kennzeichnet den Ort, an dem das Höhenprofil aus Abbildung 38 aufgenommen wurde. Auf der rechten Seite ist zur Verdeutlichung der Höhenverhältnisse eine 3-dimensionale Auftragung gezeigt.

4. Superhydrophile Quarzglasoberflächen

Die AFM-Messungen ergeben einen mittleren Abstand der hergestellten Strukturen von 23 nm \pm 11 nm, sowie eine Höhe von 8 nm \pm 3 nm (1σ - Konfidenzbereich).

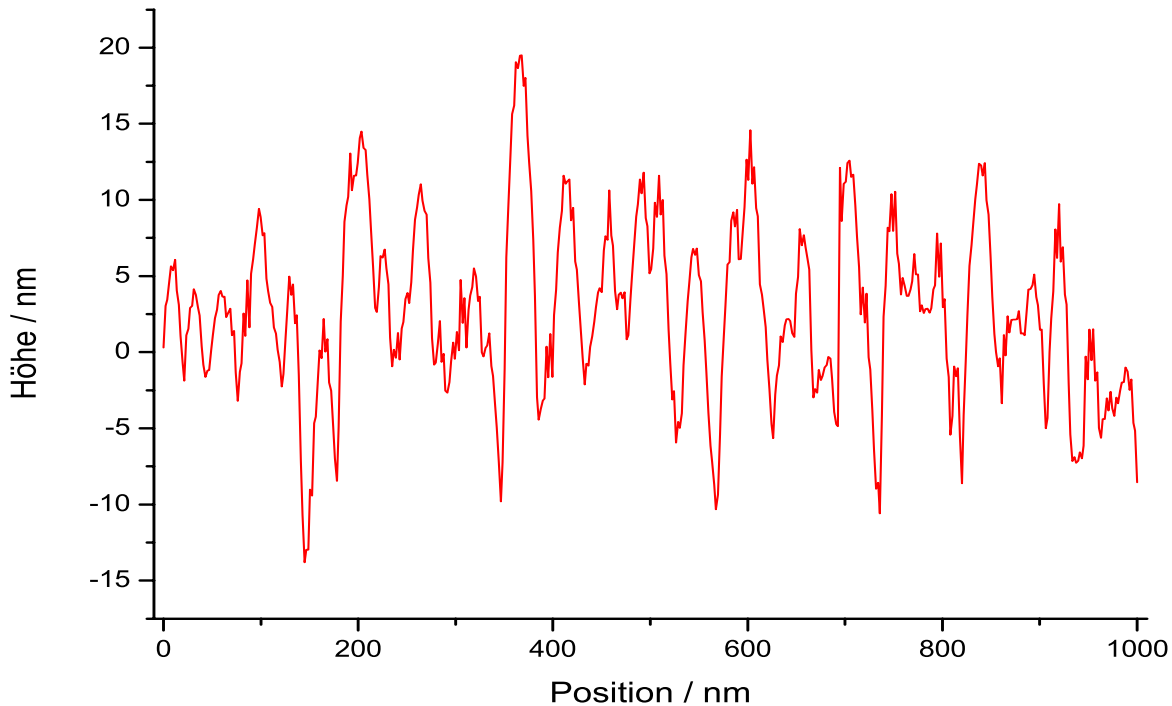


Abbildung 38: AFM-Höhenprofil einer stochastischen Nanostruktur. Hier sind die im Text beschriebenen und in Abbildung 36 und 37 gezeigten stochastischen Nanostrukturen im Höhenprofil dargestellt.

Durch den Einbau von Fluoratomen in die Matrix des SiO_2 Substrates während des Ätzens wird gleichzeitig ein dünner SiO_xF_y -Film an der Oberfläche gebildet. Dass Vorliegen eines solchen Filmes wurde mit XPS-Messungen bestätigt. In Abbildung 39 ist eine Übersichtsmessung dargestellt. Hierbei zeigt sich bereits, dass im geätzten Substrat ein Fluoranteil vorhanden ist, welcher in der nicht geätzten Quarzglasprobe fehlt.

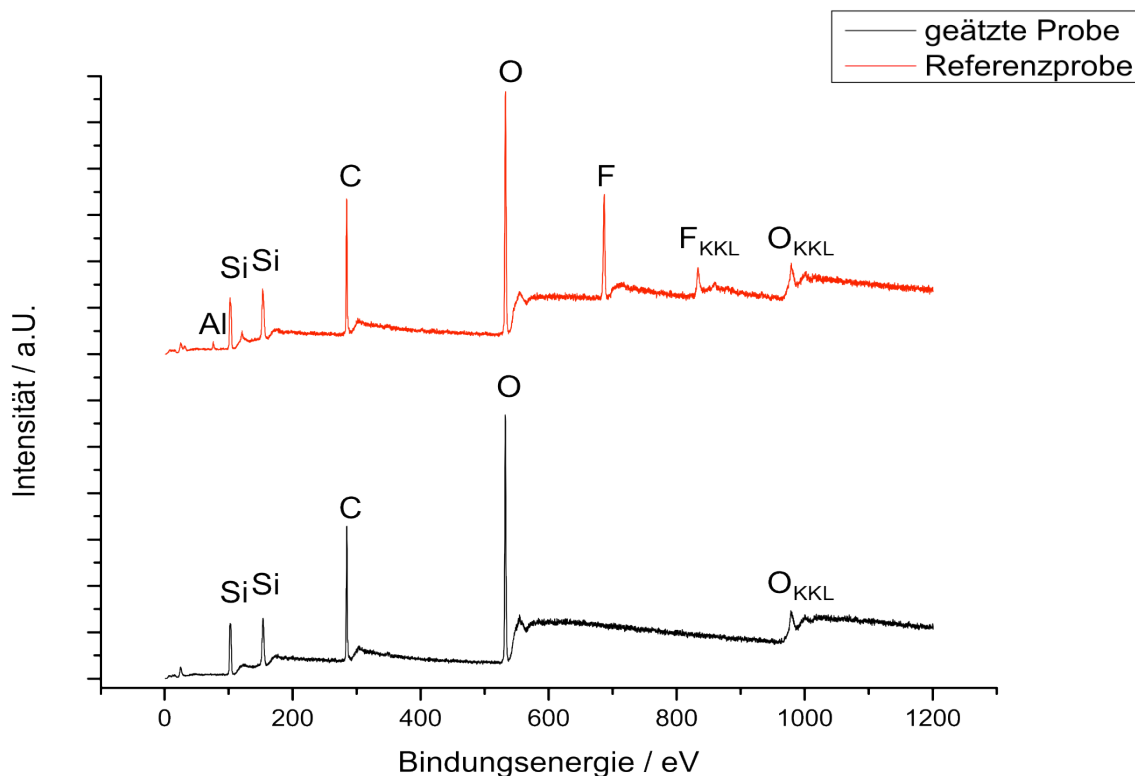


Abbildung 39: XPS - Übersicht. Hier ist eine XPS-Messung in der Übersicht gezeigt. Es sind die Resultate einer unbehandelten Quarzglasprobe und einer geätzten, superhydrophilen Oberfläche gezeigt.

Während der XPS-Messung wurde ein Beschuss mit Ionen durchgeführt, um die Aufladung der Probe zu verringern. Trotzdem lädt sich das nicht leitende Quarzglassubstrat lokal auf und die Messung muss deshalb auf einen bekannten Referenzwert kalibriert werden. Hierfür wurde die Bindungsenergie der einfachen Kohlenstoffbindung von 284.8 eV gewählt [172]. Für diese Kalibrierung muss auf beiden Proben der, hauptsächlich von atmosphärischen Verunreinigungen stammende, Kohlenstofffilm identisch sein und Ätzeffekte dürfen keine Rolle spielen. Um Verschmutzungseffekte möglichst gering zu halten, wurden beide Proben direkt nach der Reinigung bzw. der Herstellung in die Vakuumkammer des XPS-Systems eingeschleust. Da während des Ätzprozesses keine kohlenstoffhaltigen Ätzgase verwendet werden, sollte durch den Ätzprozess keine zusätzliche Kontamination mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen erfolgen. Dennoch ist in der Ätzkammer immer residualer Kohlenstoff vorhanden, der theoretisch abgesputtert oder chemisch geätzt werden kann und sich dann auf der Probe niederschlägt. In einer fluorhaltigen Ätzatmosphäre wird ein sich bildender Kohlenstofffilm ebenfalls fluoriniert. Deshalb werden nachfolgend hauptsächlich CF-Verbindungen diskutiert.

Der Kohlenstoffanteil ist in beiden Proben annähernd derselbe. Dies deckt sich mit der Flüchtigkeit von kurzkettigen CF-Verbindungen. Diese beginnen bereits bei Temperaturen von über -25°C zu desorbieren, also weit unter den hier verwendeten Temperaturen von $+20^{\circ}\text{C}$ [122]. Außerdem wird das Fehlen von CF-Verbindungen durch den Fakt gestützt, dass nur ein einzelner Kohlenstoffpeak zu beobachten ist. Die Bindungsenergie von CF-Bindungen liegt ca. 5 eV höher, als die von C-C, C-O, oder C-H Bindungen, so dass im Falle von zusätzlich vorhandenen C-F Bindungen ein zweiter Kohlenstoffpeak sichtbar wäre [173]. Zudem würden C-F Verbindungen, die bekannt dafür sind, hydrophobe Eigenschaften zu besitzen, dem hydrophilen Charakter der Probe widersprechen. Somit ist ein identischer Kohlenstofffilm auf beiden Proben zu erwarten [173].

Der Sauerstoffanteil ist ebenfalls in beiden Proben nahezu gleich groß. Von einer hydrophilen Probe wäre zu erwarten, dass sie selbst bei kurzem Kontakt mit der Atmosphäre einen Wasserfilm bildet. Somit sollte auch der Sauerstoffanteil höher sein. Da jedoch die XPS-Messung im Hochvakuum stattfindet, evaporiert das meiste Wasser vor der Messung, so dass sich der Sauerstoffanteil beider Proben nivelliert.

Der in Abbildung 39 zu erkennende Aluminiumanteil der geätzten Probe stammt von der Kammerwand des reaktiven Ionenätzers, die aus Aluminium besteht. Zwar bildet sich auf Aluminium eine dünne Oxidschicht, die es sehr widerstandsfähig gegen Ätzprozesse macht, dennoch wird ein geringer Teil während eines Ätzprozesses physikalisch abgesputtert und schlägt sich auf der Probe nieder [169].

Der Fluorpeak, der in Abbildung 39 zu sehen ist, stammt hauptsächlich von einer SiO_xF_y - Schicht und wird später noch im Detail untersucht werden. Trotz der schwefelhaltigen Ätzchemie ist in Abbildung 39 kein Schwefelanteil zu erkennen. SO_xF_y - Gase sind leicht flüchtig, deshalb bildet sich kein schwefelhaltiger Film auf der Oberfläche des Substrates aus. Außerdem sind Schwefelionen wesentlich größer als Fluorionen, weshalb sie unter diesen Ätzbedingungen höchstwahrscheinlich nicht ebenso in die SiO_2 - Matrix des Substrates eingebaut werden.

Nachfolgend werden die einzelnen Peaks detaillierter besprochen. In Abbildung 40 ist der Sauerstoffpeak und der Silizimpeak beider Proben in einer detaillierteren Ansicht gezeigt.

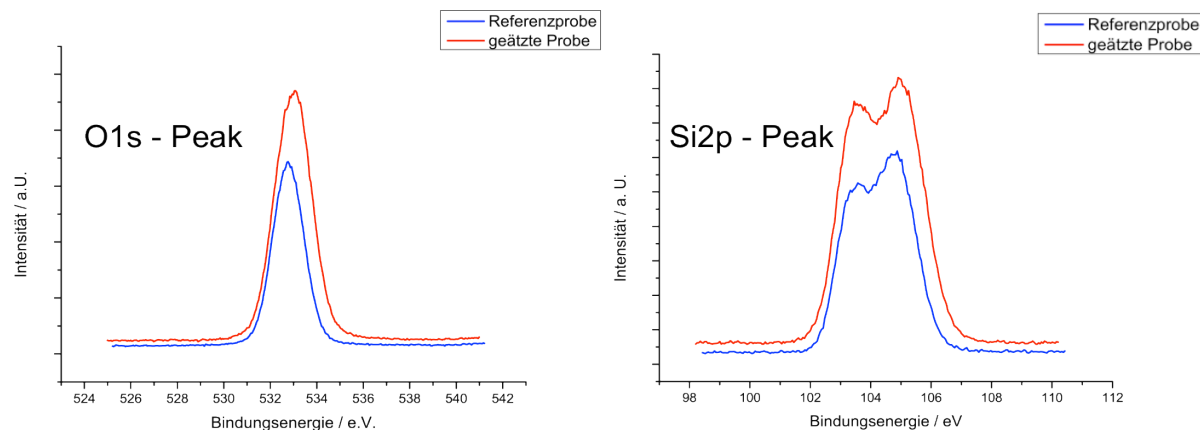


Abbildung 40: Vergleich einzelner Peaks der XPS-Messung. Hier sind zwei in beiden Proben vorkommende Peaks in der XPS-Messung verglichen: der O1s - Peak und der Si2p - Peak. Die Position der Peaks verschiebt sich sowohl im Falle von Silizium als auch im Fall von Sauerstoff nicht signifikant.

Es zeigt sich, dass in beiden Proben die gemessenen Intensitäten sowohl von Sauerstoff, als auch von Silizium bei der geätzten Probe höher sind. Dieser Effekt kommt vermutlich durch die andere (nanostrukturierte) Topographie des geätzten Substrates zustande. Die Oberfläche des geätzten Substrates ist größer und damit höchstwahrscheinlich auch die gemessene Intensität. Weiterhin ist eine leichte Verschiebung des Sauerstoffpeaks zu beobachten. Im Falle der Referenzprobe liegt das Maximum bei 532,8 eV im Falle der geätzten Probe bei 533 eV. Dieser Unterschied ist zu gering, als dass er sicher einer geänderten chemischen Bindung zugeschrieben werden könnte.

Der Si2p - Peak der Siliziumbindung spaltet sich in eine höhere und eine niedrigere Bindungsenergie auf. Im Falle von Silizium sind die Bindungsenergien einer SiO- und einer SiF-Bindung bzw. einer SiO- und SiOH-Bindung sehr ähnlich [122], [174]. Deshalb ist in der XPS-Messung kein signifikanter Unterschied in der Maximaposition zwischen Referenzprobe und geätzter Probe zu erkennen. Das XPS-Spektrum des Si2p - Peaks der geätzten Probe wird in Abbildung 41 noch einmal genauer dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 41 die Fitkurven eingezeichnet, die der Bestimmung der Maximapositionen dienen. Für die niedrigere Bindungsenergie (nbe) ergibt sich ein Wert von 102,2 eV und für die höhere Bindungsenergie (hbe) ein Wert von 103,8 eV. Der Ionisationszustand von Silizium verändert die Position des Peakmaximums in einer XPS-Messung. In [175] wird Si^{2+} eine Bindungsenergie von 101,7 eV, Si^{3+} eine Bindungsenergie von 102,4 eV und Si^{4+} eine Bindungsenergie von 103,4 eV zugeordnet. Die verschiedenen Ionisationsstufen korrespondieren mit unterschiedlichen Stöchiometrien: Si^{2+} entspricht einer SiO-Bindung, Si^{3+} einer $\text{SiO}_{1,5}$ -Bindung und Si^{4+} einer SiO_2 -Bindung. Einer gemessenen Bindungsenergie von 102,2 entspräche somit eine $\text{SiO}_{1,5}$ -Bindung und einer Bindungsenergie von 103,8 eV entspräche eine SiO_2 -Bindung. Die Existenz von $\text{SiO}_{1,5}$ -Bindungen in einem reinen SiO_2 -Substrat lässt sich auf Fehlstellen in der Quarzmatrix zurückführen. Hierfür spricht auch, dass das Verhältnis von SiO_2 zu $\text{SiO}_{1,5}$ von ca. 2 bei der Referenzprobe auf ca. 1,6 bei der geätzten Probe zurückgeht. Dies deutet auf eine Zunahme der Fehlstellen durch den Ätzprozess hin.

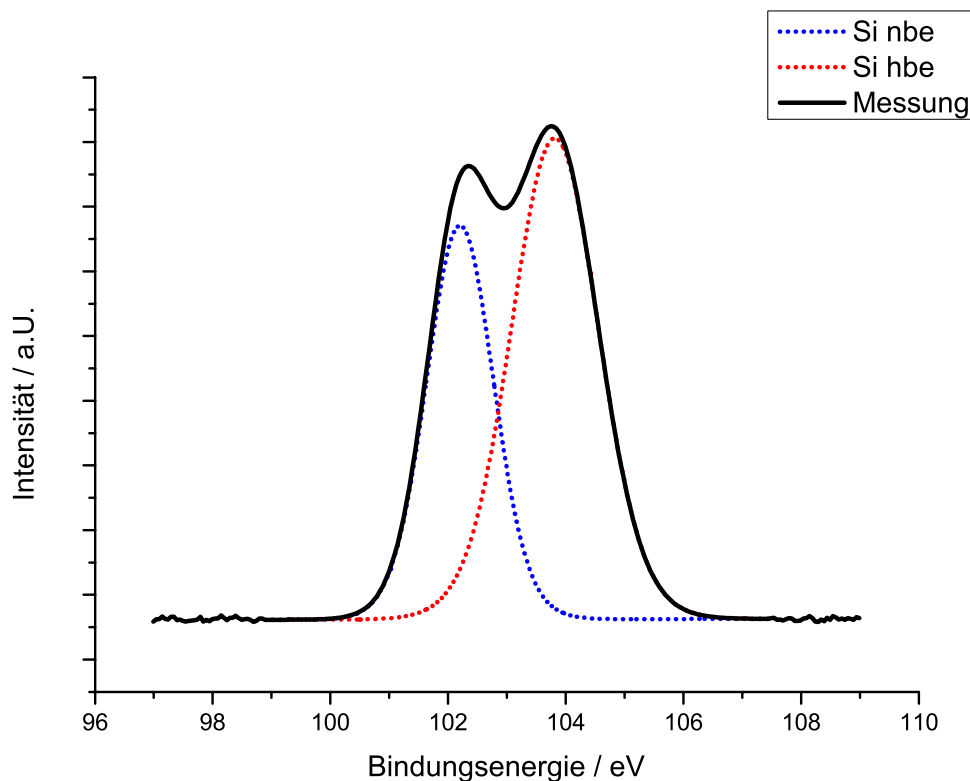


Abbildung 41: Si2p - Peak der geätzten Probe im Detail. Die aus der Messung erhaltenen Daten sind als schwarze, durchgehende Linie eingezeichnet. Der gefittete Peak für die niedrigere Bindungsenergie ist blau gestrichelt und der gefittete Peak für die höhere Bindungsenergie rot.

Eine nähere Betrachtung des Fluorpeaks der geätzten Probe (Abbildung 42) zeigt ebenfalls eine Aufspaltung in zwei Zustände: eine höhere Bindungsenergie von 687,6 eV und eine niedrigere Bindungsenergie von 685,9 eV. Nach [173] und [176] lassen sich SiF-Bindungen einer Bindungsenergie von 685,6 eV bzw. 685,5 eV und SiF₂-Bindungen einer Bindungsenergie von 687,4 eV bzw. 686,7 eV zuordnen. Auf der untersuchten Probe sind somit sowohl SiF, als auch SiF₂-Bindungen vorhanden. Das Verhältnis von Si-F₂ zu Si-F beträgt ungefähr 11:1, so dass wesentlich mehr SiF₂-Bindungen als SiF-Bindungen existieren.

In [166] und [177] wird berichtet, dass SiF₂-Bindungen in SiOF-Filmen, die in einem PECVD Verfahren aufgebracht wurden, nicht stabil unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit sind. Dies liegt in der Substitution von Fluor durch eine Hydroxyl-Gruppe begründet (siehe auch Abbildung 43).

Die mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren hergestellten Filme weisen allerdings einen stabilen SiF₂-Gehalt bei Lagerung an Luft auf. Dies entspricht den Ergebnissen in [173]. Hier wurden stabile SiOF-Filme mit einem hohen SiF₂-Gehalt in einem PECVD-Verfahren hergestellt. FTIR-Messungen an diesen Schichten haben Absorptionsbanden gezeigt, die einer Feuchtigkeitsaufnahme zugeordnet wurden. Diese Filme zeigen also in der Tat hydrophiles Verhalten. Andererseits wurde keine Zunahme des Hydroxylgruppenanteils beobachtet. Daraus wurde auf stabile SiF₂-Bindungen geschlossen. Dieser Sachverhalt wurde einerseits durch den dichten, porenlosen Film, andererseits durch die Einbindung von hydrophoben CF-Bindungen erklärt.

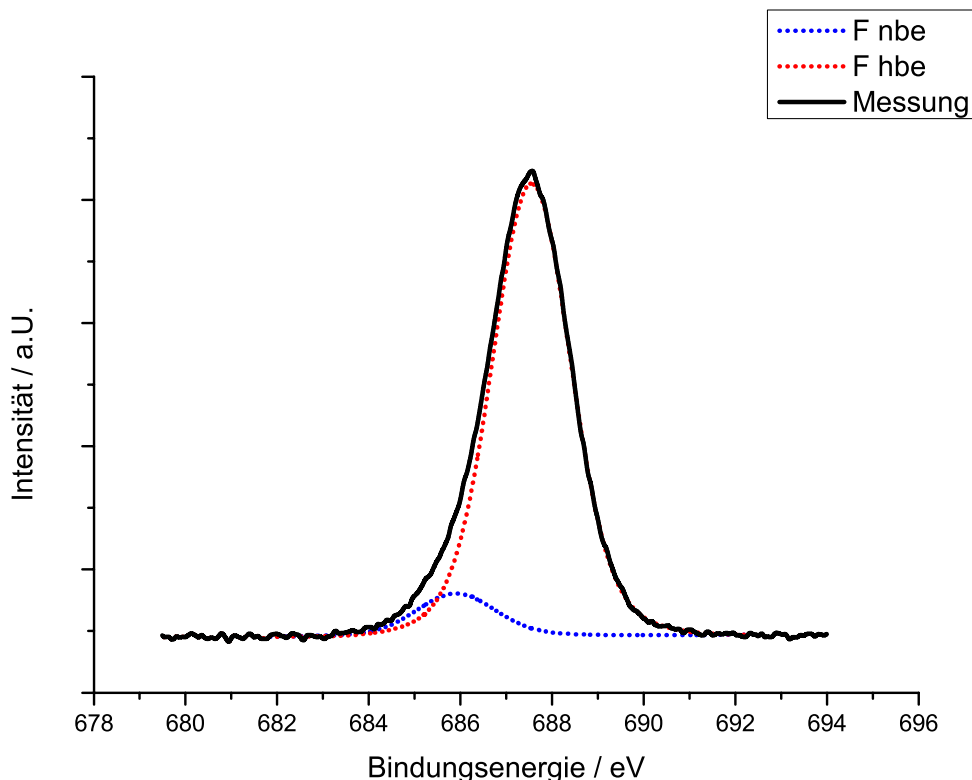


Abbildung 42: F1s - Peak der geätzten Probe im Detail. Die aus der Messung erhaltenen Daten sind als schwarze, durchgehende Linie eingezeichnet. Der gefittete Peak für die niedrigere Bindungsenergie ist blau gestrichelt und der gefittete Peak für die höhere Bindungsenergie rot.

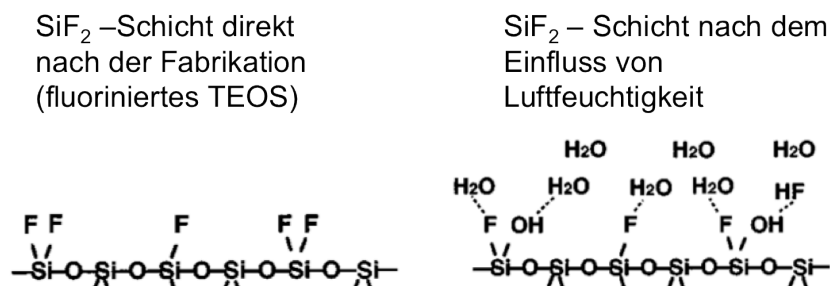


Abbildung 43: Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf SiF₂. Hier ist die Ersetzung eines Fluoratoms in einer SiF₂-Schicht durch eine Hydroxylgruppe unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit gezeigt. (Abbildung aus [166])

Nach den Ergebnissen der XPS-Messungen weisen durch das hier beschriebene Ätzverfahren hergestellte superhydrophile Quarzglasoberflächen keine CF-Bindungen auf. Damit sind diese auch nicht Ursache für stabile SiF₂-Bindungen der vorliegenden Substrate.

In Abbildung 43 ist der Mechanismus der in [166] vorgeschlagenen Hydroxylierung gezeigt. Bei einer SiF₂-Bindung mit zwei aus der SiO₂-Matrix herauszeigenden Fluoratomen wird eines durch die folgende Reaktion ersetzt [166]:



Hingegen sind isolierte, aus der Matrix herauszeigende Fluoratome dem Angriff nach Reaktion 19 nicht zugänglich und bleiben stabil. Allerdings bilden sie Wasserstoffbrückenbindungen aus und führen dadurch zu einer hydrophileren Oberfläche [166], [167], [178].

In einem reaktiven Ionenätzverfahren werden Fluoratome unter anderem in die SiO₂-Matrix eingebaut [164], [2]. Dadurch sind sie vor einem Angriff durch Wassermoleküle geschützt

4. Superhydrophile Quarzglasoberflächen

und ermöglichen so die Bildung eines stabilen SiOF-Film mit einem hohen Anteil an SiF₂-Bindungen. Dies deckt sich mit den in [173] und [178] beschriebenen Ergebnissen. Hier wird ebenfalls auf die Wichtigkeit eines geschlossenen Filmes hingewiesen. In Abbildung 44 ist der Aufbau des durch Einbau von Fluoratomen in die SiO₂ - Matrix erzeugten SiOF-Films schematisch dargestellt.

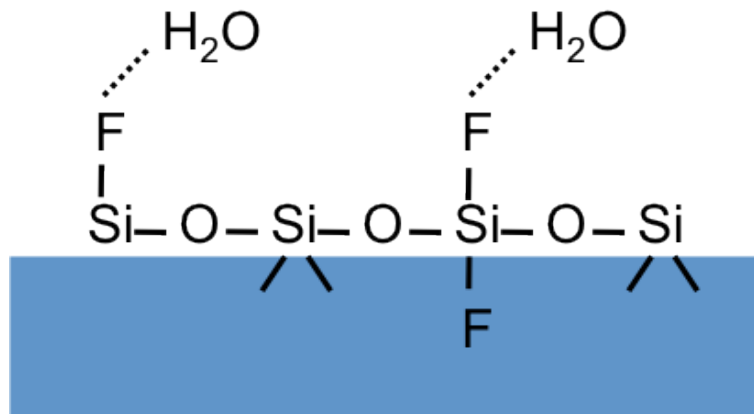


Abbildung 44: Aufbau eines stabilen SiO_xF_y-Filmes. In obiger Abbildung ist der Aufbau eines dünnen, langzeitstabilen SiOF-Filmes mit hohem SiF₂-Gehalt gezeigt. Durch den Einbau in die Matrix sind die inwärts zeigenden F-Atome vor einem Angriff der Wassermoleküle geschützt.

Um den Effekt der chemischen Oberflächenmodifikation durch die Erzeugung eines hydrophilen SiO_xF_y-Films zu untersuchen, wurde der Ätzvorgang so modifiziert, dass eine reduzierte Bildung von RIE-Gras auftritt. Hierzu wurde die Ätzzeit verringert und der Anteil des Fluorgases reduziert.

Dies verändert die Zusammensetzung des SiO_xF_y -Films nicht, da Fluoratome nur in den obersten Schichtbereich eingebaut werden. Deswegen stellt sich schon nach kurzer Zeit eine konstante, gleichbleibende Fluorkonzentration in der SiO_xF_y-Schicht ein. Eine kürzere Ätzzeit bei reduziertem Fluorgehalt hat kaum Auswirkungen auf die SiO_xF_y-Schicht, sondern beeinflusst lediglich die Topographie. Der gleichbleibende Fluorgehalt wurde mit XPS-Messungen bestätigt.

In Abbildung 45 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Oberfläche gezeigt. Der Kontaktwinkel steigt bei dieser Oberfläche auf 5,7° +/- 0,5°. Dies sollte aufgrund fehlender Nanostrukturierung in etwa dem Kontaktwinkel entsprechen, der durch die chemische Modifikation alleine erzeugt wird.

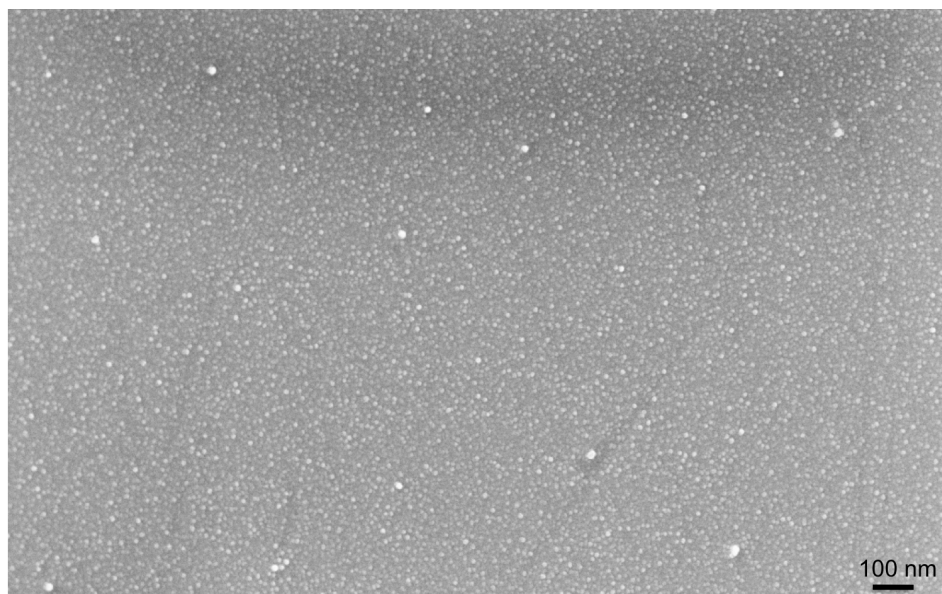


Abbildung 45: Oberfläche mit verringerter Nanostrukturierung. Auf dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme ist eine geätzte Oberfläche mit einer im Vergleich zu Abbildung 36 geringeren Nanostrukturierung unter einem Betrachtungswinkel von 25° gezeigt.

4.3 Eigenschaften superhydrophiler Quarzglasoberflächen

Die wichtigste Eigenschaft einer superhydrophilen Oberfläche in Bezug auf ihre optische Wirkung ist das Verhindern von Beschlägen. Dies wurde anhand eines unbehandelten und eines superhydrophilen Quarzglassubstrates, die über kochendes Wasser gehalten wurden, gezeigt (Abbildung 46).

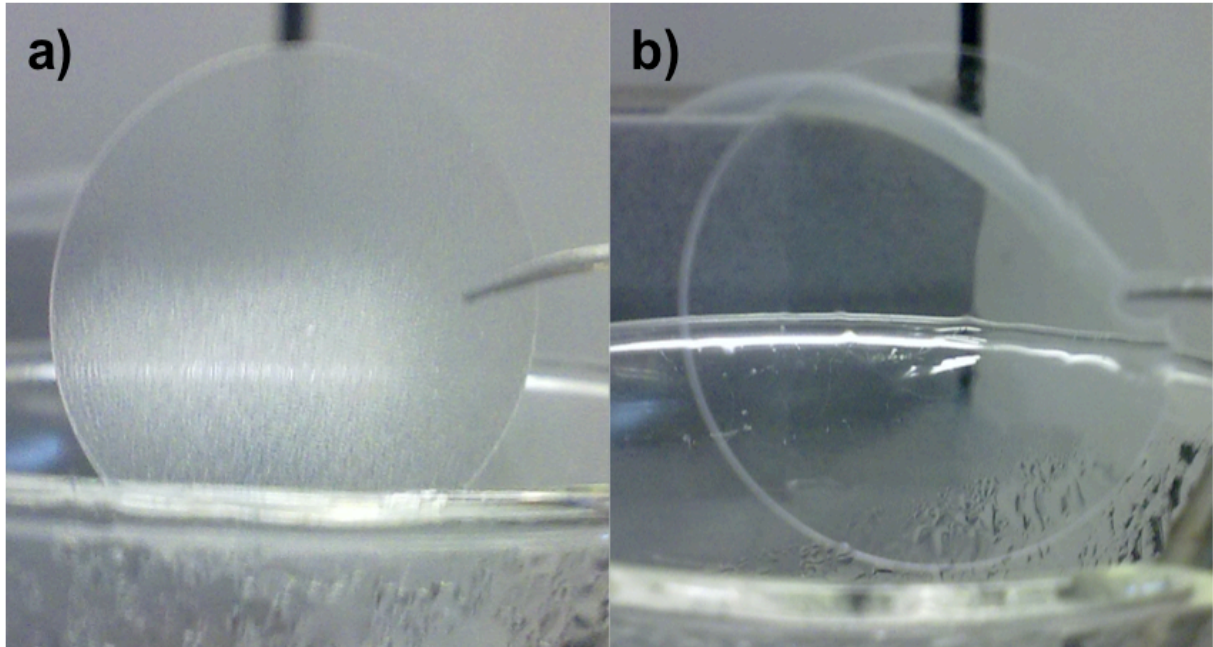


Abbildung 46: Antibeschlagseigenschaften einer superhydrophilen Oberfläche. Hier sind photographische Aufnahmen von zwei Quarzglassubstraten gezeigt, die über kochendes Wasser gehalten werden. Abbildung a) zeigt ein unbehandeltes Substrat, das innerhalb von Sekunden vollständig beschlägt. Abbildung b) zeigt ein superhydrophiles Quarzglassubstrat, das auch nach einer Minute noch nicht beschlägt.

In Abbildung 47 sind Wassertropfen auf unterschiedlich behandelten Substraten gezeigt.

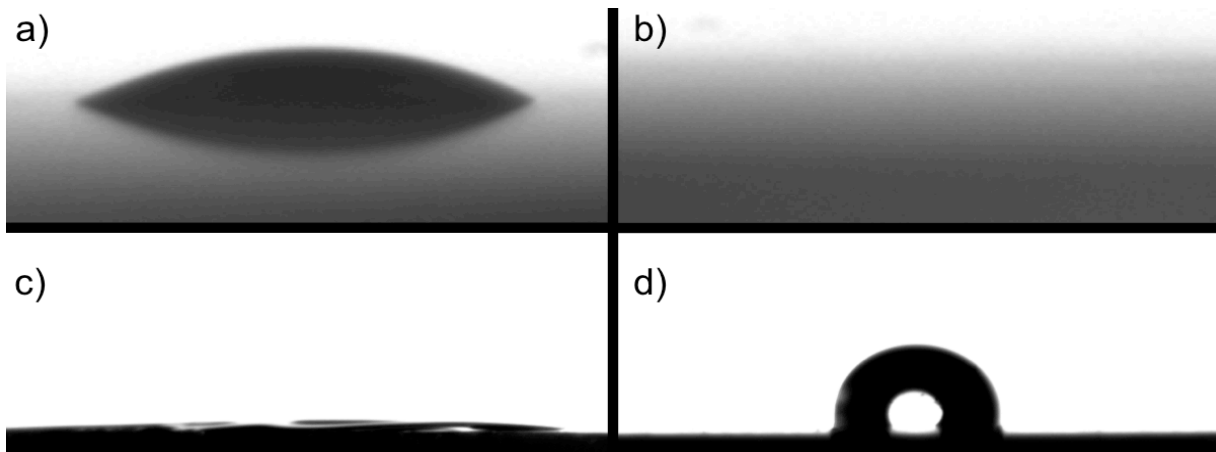


Abbildung 47: Kontaktwinkelmessungen. Abbildung a) zeigt einen Tropfen auf einem unbeschlagenen Quarzsubstrat, der Kontaktwinkel beträgt ca. $28^\circ \pm 1^\circ$. Abbildung b) zeigt einen Tropfen auf einer superhydrophilen Quarzglasoberfläche. Der Tropfen benetzt das Substrat völlig und ein Kontaktwinkel ist nicht mehr messbar. Abbildung c) zeigt ein superhydrophiles Quarzglasplättchen einige Tage nach der Messung im XPS. Der Kontaktwinkel ist immer noch nicht messbar, jedoch sind durch Schmutzeffekte lokale Inhomogenitäten zu sehen. Noch deutlicher wird dies bei der unbeschlagenen Referenzprobe in d). Hier ist der Kontaktwinkel nach der XPS-Messung auf $106^\circ \pm 1^\circ$ angestiegen.

Wird ein Quarzglassubstrat einem geeigneten Plasma ausgesetzt, so werden an der Oberfläche außerdem zusätzliche OH-Gruppen erzeugt. Dies führt ebenfalls zu hydrophilen Oberflächen [171]. Dieser Effekt ist jedoch sehr kurzlebig und spielt deshalb bei dem hier vorgestellten,

4. Superhydrophile Quarzglasoberflächen

geätzten Proben, keine Rolle. Um dies zu zeigen, wurden durch ein Sauerstoffplasma hydrophile Oberflächen erzeugt.

In Abbildung 48 ist ein Tropfen auf einer superhydrophilen, reaktiven Ionen geätzten Oberfläche direkt nach der Herstellung, sowie nach 30 Minuten Ultraschallbehandlung in Wasser gezeigt. Hierbei tritt keine Änderung des Kontaktwinkels auf. Zum Vergleich ist eine durch ein Sauerstoffplasma erzeugte hydrophile Oberfläche direkt nach der Herstellung und nach mehrmaligem Spülen mit Wasser gezeigt. Nach dem Spülen ist der Kontaktwinkel dieser Probe bereits um 5° angestiegen. Im Gegensatz zur geätzten, superhydrophilen Oberfläche ist also die durch OH-Gruppen erzeugte Hydrophilität in Wasser nicht stabil.

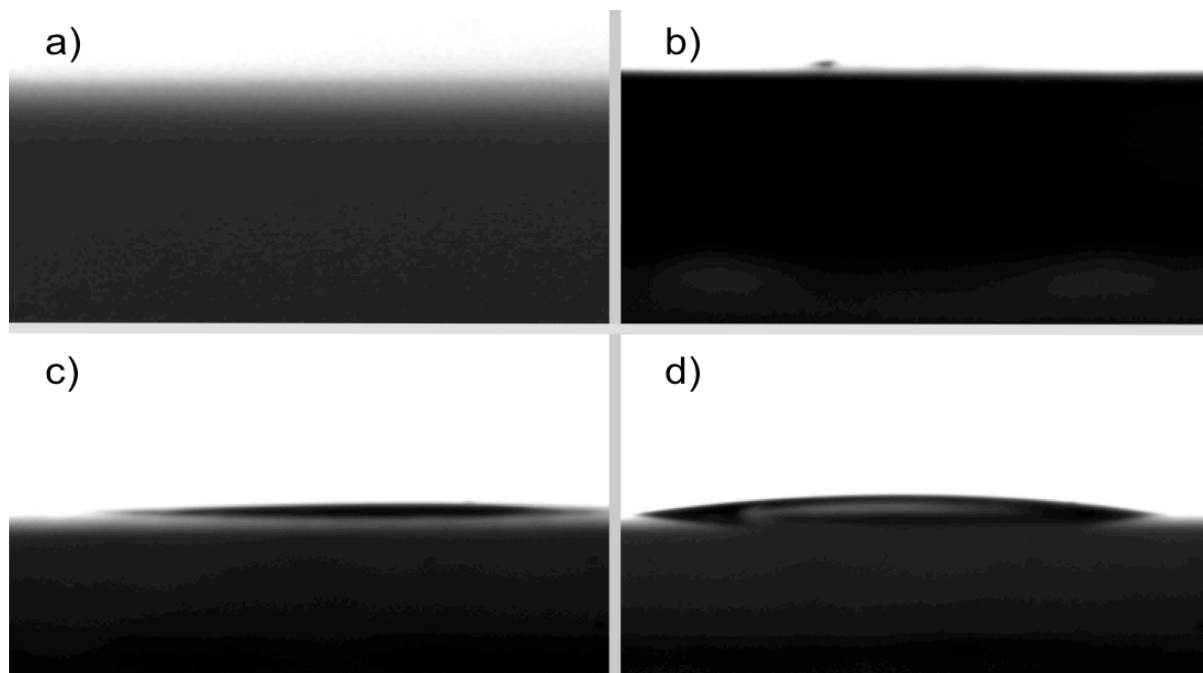


Abbildung 48: Kontaktwinkeländerung durch Wasserexposition. Auf obiger Abbildung ist in a) ein Wassertropfen auf einer superhydrophilen Oberfläche gezeigt. Wie zuvor ist der Kontaktwinkel zu gering, um sicher bestimmt zu werden. In b) ist dieselbe Oberfläche gezeigt, nachdem sie 30 Minuten in Wasser im Ultraschallbad behandelt wurde. Wieder zeigt ein Tropfen keinen messbaren Kontaktwinkel. In Abbildung c) ist ein Wassertropfen auf einem Substrat zu sehen, das in einem Sauerstoffplasma behandelt wurde. Der Kontaktwinkel beträgt hier $3,9^\circ \pm 0,5^\circ$. In Abbildung d) ist dasselbe Substrat zu sehen, nachdem es einige Male mit Wasser gespült wurde. Der Benetzungswinkel hat sich dadurch bereits auf $8,9^\circ \pm 0,5^\circ$ erhöht.

Da SiF-Bindungen temperaturstabil sind, sollten die superhydrophilen Eigenschaften ebenfalls temperaturunempfindlich sein [166]. Um dies zu untersuchen, wurden Substrate nach dem Ätzen zuerst einen Tag bei 120°C gelagert und anschließend für einen Tag bei -25°C . Dann wurde wieder der Kontaktwinkel bestimmt. Außerdem wurde die Langzeitstabilität einer superhydrophilen Oberfläche geprüft. Hierzu wurde ein Substrat nach der Herstellung für 20 Tage an Luft gelagert. Vor der Kontaktwinkelmessung wurde es lediglich mit Aceton gespült, um organische Verunreinigungen und Staub zu entfernen. Sowohl das Substrat, das Temperaturunterschieden ausgesetzt war, als auch das Substrat, das langzeitgelagert wurde, behielten ihre superhydrophilen Eigenschaften. Der Kontaktwinkel blieb nicht messbar (Abbildung 49).

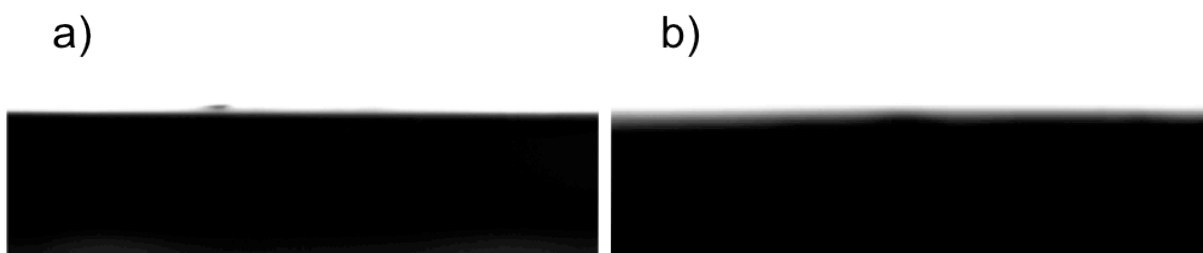


Abbildung 49: Stabilität superhydrophiler Oberflächen. In Abbildung a) ist das Verhalten eines Wassertropfens auf einem superhydrophilen Substrat gezeigt, nachdem es einen Tag bei 120°C und anschließend für einen Tag bei -25°C gelagert wurde. In Abbildung b) ist ein Tropfen auf einem Substrat gezeigt, nachdem es 20 Tage an Luft gelagert wurde. Vor der Messung wurde es lediglich mit Aceton gespült. In beiden Fällen ist der Kontaktwinkel nach wie vor nicht messbar.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neuartige Methode vorgestellt, um superhydrophile Quarzglasoberflächen zu erzeugen. Diese verhindern ein Beschlagen nahezu vollständig und das Quarzglas bleibt transparent. Bisherige Techniken zur Herstellung superhydrophiler Oberflächen verwenden entweder eine chemische Behandlungen oder eine Nanostrukturierung. Solcherart erzeugte superhydrophile Oberflächen sind nicht stabil über längere Zeiträume oder größere Temperaturschwankungen. In dieser Arbeit wurden beide Techniken kombiniert. Dabei wäre weder die Nanostrukturierung noch die chemische Modifikation allein für den gezeigten Effekt ausreichend.

Die chemische Modifikation der Oberfläche erfolgte durch die Implantation von Fluoratomen in die Quarzglasmatrix. Dies führt zur Ausbildung eines SiO_xF_y -Filmes an der Oberfläche, der mittels einer XPS-Messung nachgewiesen wurde. Die Einbindung der Fluoratome in die Quarzglasmatrix ermöglicht die Ausbildung von stabilen SiF_2 -Verbindungen, die durch Formation von Wasserstoffbrückenbindungen hydrophil wirken.

Die stochastische Nanostrukturierung erfolgte durch einen maskenlosen Ätzprozess. Dabei werden durch eine Wiederabscheidung von geätztem Material und Abschattungseffekte Säulen mit einer mittleren Höhe von $8 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ und einem mittleren Abstand von $23 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$ erzeugt. In Kombination führen die chemische Modifizierung und die Nanostrukturierung zu superhydrophilen Oberflächen, die über längere Zeiträume stabil und temperatur-unempfindlich sind.

4.5 Materialien und Methoden

Zur Herstellung von superhydrophilen Quarzglasoberflächen wurde Suprasil Grade A Quarzglas (Aachner Quarzglas Technologie Heinrich, Aachen) verwendet. Vor dem reaktiven Ionenätzen wurden die Quarzglassubstrate in Caroscher Säure (1 Teil 30% Wasserstoffperoxid, 3 Teile konzentrierte Schwefelsäure) für mindestens 1 h gereinigt. Anschließend wurden die Substrate gründlich mit deionisiertem Wasser ($R > 18 \text{ M}\Omega$) gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Nach der Reinigung erfolgte, ohne weitere Behandlungsschritte, das reaktive Ionenätzen. Hierfür wurden folgende Prozesse verwendet:

Nanostrukturierung:

Argon:	40 sccm
SF ₆ :	40 sccm
Druck:	50 mTorr
RF-Leistung:	120 W
ICP-Leistung:	0 W
Ätzzeit:	60 s

reduzierte Nanostrukturierung (Abbildung 45):

Argon:	40 sccm
SF ₆ :	20 sccm
Druck:	50 mTorr
RF-Leistung:	120 W
ICP-Leistung:	0 W
Ätzzeit:	20 s

Die Substrattemperatur wurde in allen Fällen konstant auf 20°C gehalten.

Zur Messung des Kontaktwinkels wurde ein Contact Angle System OCA der Firma Dataphysics (Filderstadt) verwendet. Dabei wurde die statische Kontaktwinkelermessmethode genutzt. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch ein Verdampfen des Wassers zu verhindern, wurde sofort nach der Aufbringung des Tropfens der Kontaktwinkel bestimmt. Das Volumen des Wassertropfens betrug jeweils 40 µL.

Die Behandlung im Sauerstoffplasma zur Herstellung einer hydrophilen Quarzglasoberfläche erfolgte im Plasmasystem 100 der Firma PVA TePla (Asslar). Das Substrat wurde für 10 Minuten bei 0,4 mbar und einer Leistung von 150 W dem Sauerstoffplasma (5.0 grade, Linde Gas, Pullach) ausgesetzt. Anschließend wurde unmittelbar der Kontaktwinkel bestimmt.

5. Mottenaugenstrukturen

Die unerwünschte Reflexion von Licht an Mediengrenzen ist für viele optische Anwendungen problematisch. Je nach Material kann dabei, wie im Fall von Galiumarsenid, bis zu 40% des einfallenden Lichtes reflektiert werden [179]. Deshalb wurden Antireflexschichten entwickelt, die mittels destruktiver Interferenz den Anteil des reflektierten Lichtes verringerten. Diese Schichten weisen jedoch auch einige Nachteile, wie geringe Bandbreite, Winkelabhängigkeit und Haftungsprobleme bei thermischer oder mechanischer Belastung auf [180]. Eine Alternative zu diesen konventionellen Antireflexschichten bilden die Nanostrukturen auf den Augen bestimmter Mottenspezies. Diese verhindern Reflexion durch die Modellierung eines effektiven Brechungsindex, der graduell von einem Grenzschichtmaterial zum anderen wechselt. Im nachfolgenden Kapitel werden zuerst die theoretischen Grundlagen gelegt und verschiedene Fabrikationsmethoden diskutiert. Dann wird aufgezeigt, wie solche Mottenaugenstrukturen mittels mizellarer Blockcopolymer Nanolithographie und reaktivem Ionenätzen hergestellt werden können. Die optischen Eigenschaften dieser Strukturen werden gezeigt und ihre Anwendung auf verschiedenen optischen Elementen wird demonstriert.

5.1 Grundlagen

Ein aus dem Alltag bekanntes Phänomen ist die Reflexion von Licht an Mediengrenzen. Dabei sind zwei verschiedene Effekte zu unterscheiden. Der erste davon ist die Totalreflexion. Diese tritt auf, wenn Licht unter einem stumpfen Winkel auf eine Mediengrenze von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium trifft. Ab einem bestimmtem Winkel -dem kritischen Winkel- ist die Brechungsgleichung nach Snellius nicht mehr lösbar. Das Licht propagiert folglich nicht mehr klassisch in das optisch dünnere Medium, sondern wird reflektiert. Der kritische Winkel Θ_C , ab dem Totalreflexion auftritt ergibt sich nach Formel 20:

$$\Theta_C = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (20)$$

Hierbei bezeichnet n den Brechungsindex des jeweiligen Mediums. Den Effekt der Totalreflexion macht man sich zum Beispiel in Glasfaserkabeln zunutze, in denen das propagierende Licht immer wieder am Mantel der Faser totalreflektiert wird.

Der zweite Effekt ist die „klassische“ Reflexion. Sie tritt unter allen Winkeln auf, die kleiner als derjenige der Totalreflexion sind. Beim plötzlichen Übergang einer elektromagnetischen Welle zwischen zwei Medien mit unterschiedlicher Dielektrizitätszahl liegt eine Unstetigkeit vor. Diese führt zu einer Aufspaltung der einfallenden Welle in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil. Die Größe der transmittierten und reflektierten Amplituden lässt sich klassisch nach Fresnel aus den Maxwellgleichungen und den Randbedingungen (Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes E und der magnetischen Feldstärke H müssen stetig sein) gewinnen.

Hierzu spaltet man die Polarisation in senkrechte und parallele Anteile zur Einfallsebene auf. Für die x und y Komponenten des E -Felder erhält man so:

$$\begin{aligned} E_x^i &= -A_p \cos\theta_i e^{-i\tau} \\ E_y^i &= A_s e^{-i\tau} \end{aligned} \quad (21)$$

A_p entspricht der Amplitude des einfallenden E-Vektors parallel zur Einfallsebene, A_s der Amplitude senkrecht zur Einfallsebene. Θ_i gibt den Einfallswinkel an und τ ist mit Ortsvektor \vec{r} , Einheitsvektor \vec{s} in Wellenrichtung, Lichtgeschwindigkeit v , Zeit t und Kreisfrequenz ω wie folgt definiert:

$$\tau = \omega \left(t - \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{v} \right) \quad (22)$$

Um die magnetische Feldstärke zu beschreiben, nimmt man eine magnetische Permeabilität μ von 1 an und nach Maxwell gilt (Formel 23), dass der Vektor der magnetischen Feldstärke senkrecht auf der elektrischen Feldstärke steht. Somit ist ausgehend von Formel 21 abgesehen von einem zusätzlichen Faktor ϵ , der die Dielektrizitätskonstante angibt, lediglich das Vertauschen von A_p und A_s zur Beschreibung der einzelnen Komponenten der magnetischen Feldstärke nötig.

$$\vec{H} = \sqrt{\epsilon} \vec{s} \times \vec{E} \quad (23)$$

Ähnliches gilt für die E- bzw. H-Vektoren des transmittierten und reflektierten Anteils. Hier wird lediglich die einfallende Amplitude A durch die entsprechenden Amplituden T (Transmission) und R (Reflektion) ersetzt.

Die Randbedingung der stetigen Tangentialkomponenten lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned} E_x^i + E_x^r &= E_x^t & E_y^i + E_y^r &= E_y^t \\ H_x^i + H_x^r &= H_x^t & H_y^i + H_y^r &= H_y^t \end{aligned} \quad (24)$$

Einsetzen von (21) sowie den entsprechenden Analogon für Transmission und Reflektion von elektrischer und magnetischer Feldstärke in (24) ergibt:

$$\begin{aligned} \cos \theta_i (A_p - R_p) &= \cos \theta_t T_p \\ A_s + R_s &= T_s \\ \sqrt{\epsilon_1} \cos \theta_i (A_s - R_s) &= \sqrt{\epsilon_2} \cos \theta_t T_s \\ \sqrt{\epsilon_1} (A_p + R_p) &= \sqrt{\epsilon_2} T_p \end{aligned} \quad (25)$$

Löst man (25) nach parallelen und senkrechten Komponenten auf und nutzt die Beziehung $n = \sqrt{\epsilon}$ (26), so erhält man die Fresnelschen Formeln:

$$\begin{aligned} T_p &= \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} A_p \\ T_s &= \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} A_s \\ R_p &= \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} A_p \\ R_s &= \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} A_s \end{aligned} \quad (27)$$

Für den senkrechten Einfall ergibt sich $\theta_i = \theta_t = 0$ und damit nach Formel 27 für den Übergang Luft-Quarzglas folgendes, von der Polarisierung unabhängiges, Resultat:

$$I_R = \left(\frac{E_R}{E_A} \right)^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \left(\frac{1,46 - 1}{1,46 + 1} \right)^2 = 0,035 \quad (28)$$

Es werden also 3,5 % des einfallenden Lichtes reflektiert. Hierbei bezeichnet I_R die Intensität des reflektierten Lichtes, E_R die Amplitude des reflektierten Lichtes, E_A die Amplitude des einfallenden Lichtes und n bezeichnet die jeweiligen Brechungsindizes. Da die oben errechneten 3,5% Verlust durch Reflexion an jeder Mediengrenze, also sowohl beim Übergang Luft-Quarzglas (Vorderseite) als auch beim Übergang Quarzglas-Luft (Rückseite) auftreten, verliert man bei einem typischen optischen Element insgesamt ca. 7% des einfallenden Lichtes durch Reflexion.

Moderne Optiken für Kameras, Mikroskope oder Teleskope bestehen aus einer Vielzahl an optischen Elementen. Ähnliches gilt für viele Laseranwendungen, vor allem im Forschungsbereich. Ein Verlust von annähernd 7% bei jedem optischen Element würde die Propagation von Licht durch mehrere, sukzessiv angeordnete Elemente unmöglich machen. Um dieser Problematik zu begegnen, wurden bereits 1935 von Alexander Smakula Antireflexbeschichtungen (AR-Schichten) entwickelt. Diese Beschichtungen basieren auf dem Prinzip der destruktiven Interferenz. Hierzu wird auf die zu entspiegelnde Optik ein dünner Film aufgebracht. Einfallendes Licht wird nun sowohl an der Mediengrenze Luft-Film als auch an der Mediengrenze Film-Substrat reflektiert (siehe Abbildung 50). Beträgt der Phasenunterschied zwischen beiden reflektierten Strahlen exakt π , so interferieren beide reflektierte Strahlen destruktiv. Aufgrund der Energieerhaltung, die sich in der Bedingung

$$T = 100 - R - A - S \quad (29)$$

äußert, wird bei Verminderung des reflektierten Lichtes entsprechend mehr Licht transmittiert. Dabei bezeichnet T die transmittierte Intensität, R die reflektierte Intensität, A die absorbierte Intensität und S die Intensität des gestreuten Lichtes.

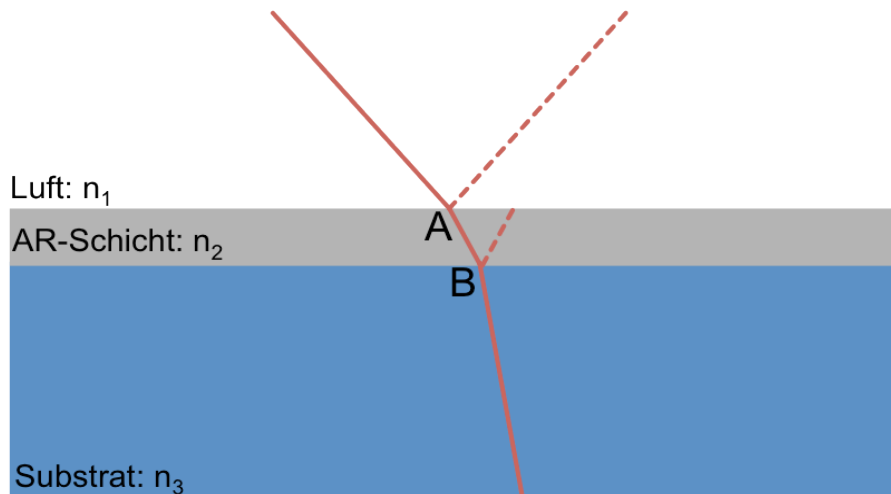


Abbildung 50: Vereinfachte schematische Darstellung einer konventionellen Antireflexschicht. Das einfallende Licht (rote Linie) trifft in Punkt A auf die AR-Schicht und entsprechend den Fresnel-Gleichungen wird ein Teil des einfallenden Lichtes reflektiert. Das die AR-Schicht durchquerende Licht trifft in Punkt B auf das Substrat und wird hier ebenfalls partiell reflektiert. Die beiden bei Punkt A und B reflektierten Strahlen haben im Idealfall einen Phasenunterschied von π und löschen sich daher bei Punkt A aus.

Der Lichtstrahl durchquert die Antireflexschicht mindestens zweimal (siehe Abbildung 50). Um einen Phasenunterschied von π zu erreichen, muss die Dicke d der Schicht deshalb nach Formel 30

$$d = \frac{\lambda}{4n_{ar}} \quad (30)$$

betragen. Dabei bezeichnet n_{ar} den Brechungsindex der Antireflexschicht und λ die Wellenlänge des Lichtes. Aufgrund obiger Gleichung wird eine solche AR-Schicht auch $\lambda/4$ -Schicht genannt. Weiterhin muss der Brechungsindex der Antireflexschicht so gewählt

werden, dass die Amplitude bei den an den beiden Mediengrenzen reflektierten Strahlen (Punkt A und B, siehe Abbildung 50) gleich groß ist. Ausgehend von den Fresnelschen Formeln gelangt man zu einem für die AR-Schicht benötigten Brechungsindex von:

$$n_{ar} = \sqrt{n_1 n_2} \quad (31).$$

Hierbei wird der Brechungsindex des 1. Mediums mit n_1 und der des 2. Mediums mit n_2 bezeichnet. Für den Fall des Luft ($n=1$) - Glas ($n=1,5$) - Überganges ergibt sich ein optimaler Brechungsindex von ca. 1,22. Ein für optische Anwendungen geeignetes Material mit diesem Brechungsindex steht allerdings nicht zur Verfügung. Als Alternative wird unter anderem Magnesiumfluorid - MgF_2 ($n=1,38$) verwendet. Aufgrund der Abweichung vom optimalen Brechungsindex wird durch Magnesiumfluorid jedoch keine perfekte Entspiegelung erreicht.

Der klassische Ansatz der $\lambda/4$ -Schichten hat trotz aller Weiterentwicklungen in den vergangenen Jahrzehnten einige gravierende Schwächen. Vor allem im UV-Bereich sind kaum Materialien, mit geeignetem Brechungsindex und gleichzeitig geringer Absorption, vorhanden [181]. Die Wellenlängenabhängigkeit der AR-Schicht führt auch dazu, dass es schwierig ist, breitbandig wirksame AR-Schichten herzustellen. Eine AR-Schicht, die nur aus einer einzigen Schicht besteht, zeigt eine sehr schmalbandige Transmissionskurve. Kombiniert man mehrere Schichten, so lässt sich ein breitbandigeres, W-förmiges Profil erreichen. Beispiele für Transmissionskurven sind in Abbildung 51 gezeigt.

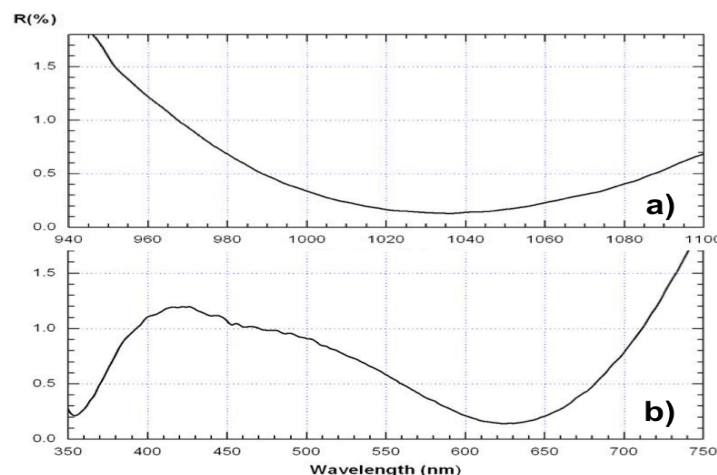


Abbildung 51: Transmissionskurven verschiedenartiger Beschichtungen. a) zeigt eine schmalbandige Multilagenentspiegelung. b) zeigt eine breitbandigere Multilagenentspiegelung mit dem typischen W-Profil [232].

Weiterhin sind sowohl die Fresnelgleichungen als auch der zurückgelegte Weg innerhalb der AR-Schicht vom Einfallswinkel abhängig. Dies führt dazu, dass antireflektive Schichten, die auf destruktiver Interferenz beruhen, stark vom Einfallswinkel abhängig sind [182]. Zusätzliche Schwierigkeiten bereitet der Einsatz hochintensiver Laserstrahlung. Besitzen die zur Reflexminderung eingesetzten Materialien einen Absorptionskoeffizient > 0 , so erhitzt sich die Antireflexschicht während der Bestrahlung. Ein ähnlicher Effekt kann auch durch die Verunreinigung mit Staub auftreten. Ab einer kritischen Temperatur resultiert dies in der Ablösung bzw. Zerstörung der Schicht, da deren Ausdehnungskoeffizient im Normalfall ein anderer als der des Substrates ist. Das macht auch eine Verwendung solcher Schichten in extremen Umgebungen, wie zum Beispiel im Weltraum, schwierig. Zu dieser mechanischen Belastung durch Temperaturunterschiede (thermischer Stress) kommt bei beinahe allen dünnen Schichten noch ein sogenannter intrinsischer Stress hinzu. Dieser bezeichnet einen Spannungszustand im unbelasteten Film direkt nach dem Aufbringen. Durch geeignete Prozessparameter lässt sich diese Spannung oftmals minimieren, jedoch machen selbst

geringe intrinsische Spannungen die Antireflexschicht empfindlicher gegen mechanische Belastungen [180].

Ein alternativer Weg zur Verringerung von Lichtreflektion findet sich in biologischen Vorbildern. Bereits 1962 erschien ein Artikel, der die Strukturen (engl. „*moth eye structures*“ - MOES) auf den Augen einiger Mottenspezies beschreibt (Abbildung 52) [28]. Die Funktion dieser Strukturen besteht darin, eine graduelle Änderung des Brechungsindex herbeizuführen. Dies vermindert die sonst bei einem Medienübergang auftretenden Reflexionen. Aufgrund des relativ geringen Einflusses auf das Sehvermögen dienen die MOES bei diesen Insekten dazu Lichtreflexe zu unterdrücken, durch die sich die Motte Fressfeinden gegenüber verraten könnte [183].

Der effektiven Brechungsindex, den die MOES bilden, kommt durch den geringen lateralen Abstand (unterhalb des Abbe-Limits) der Mottenaugenstrukturen zustande. Dass eine hieraus resultierende graduelle Variation des Brechungsindex Reflexionen verhindert bzw. unterdrückt, wurde bereits im 19. Jahrhundert von Lord Rayleigh gezeigt [165].

Um unterhalb des Abbe-Limits zu bleiben, ist es im kurzwelligen Bereich des Spektrums nötig, Strukturabstände von unter 100 nm zu erreichen. Materialstrukturen, welche diese Anforderungen erfüllen, wirken aufgrund ihrer kleinen Abmessungen nicht als Einzelstrukturen auf das Licht ein, sondern nur als Kollektiv. Solche Materialien werden auch effektive Medien genannt. Durch das kollektive Zusammenwirken der Einzelstrukturen entstehen neue (optische) Eigenschaften, die nicht auf eine Reduktion der Reflexion begrenzt sind. Unter anderem lässt sich mit solchen Strukturen auch die Auflösungsgrenze umgehen oder ein Unsichtbarkeitsmantel erzeugen [184], [40], [118], [185]. In Abbildung 52 sind die Strukturen auf den Augen von bestimmten Mottenspezies zu sehen. Durch ihren geringen lateralen Abstand wirken sie als effektives Medium, welches Reflexionen reduziert.

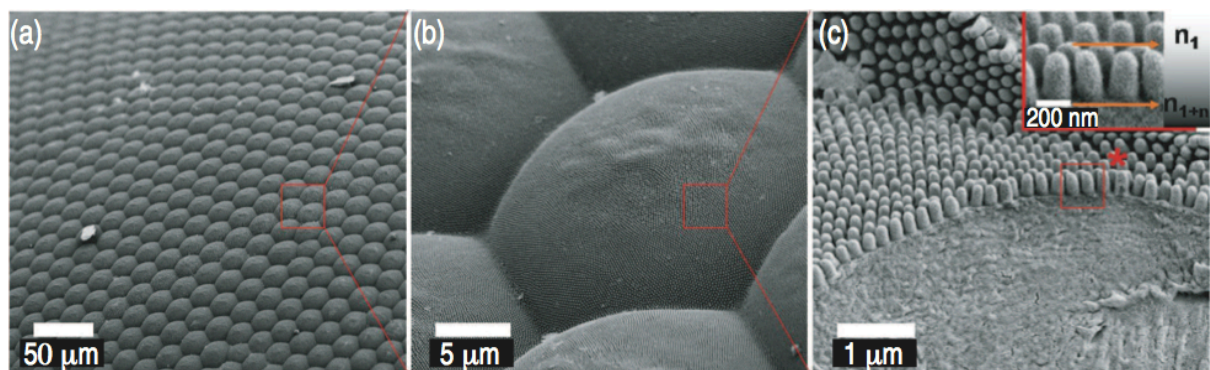


Abbildung 52: Strukturen auf dem Auge einer Motte. In von a) nach c) zunehmender Vergrößerung sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Nanostrukturen auf einem Mottenaugen zu sehen. Diese Strukturen sorgen für einen effektiven, graduell zunehmenden Brechungsindex und unterdrücken somit Reflexionen. In der rechten, oberen Ecke von Abbildung c) sind die Strukturen und die jeweiligen Brechungsindizes markiert [80].

Die mathematische Beschreibung eines effektiven Mediums kann unter anderem durch die Maxwell-Garnett Gleichung erfolgen [186]. Bei diesem Ansatz wird ein Dielektrikum, in das Fremdkörper mit anderen Dielektrizitätskonstanten eingebaut sind, beschrieben. Dieser und andere mathematische Ansätze lösen jedoch nur einige spezielle Problemstellungen. Ein vollständig analytischer Zugang zur Modellierung von Mottenaugenstrukturen steht bislang noch nicht zur Verfügung. Zur Simulation der optischen Eigenschaften von Mottenaugenstrukturen bedient man sich deswegen anderer Mittel.

Ein Ansatz ist die FDTD - Methode (engl. „*finite difference time domain*“). Dabei werden die Maxwellgleichungen in Raum und Zeit diskretisiert. Zusammen mit jeweils geeigneten Randbedingungen ermöglicht dies eine Modellierung der optischen Eigenschaften von Mottenaugenstrukturen.

Eine andere Möglichkeit ist die finite Elemente Methode (FEM). Diese wird heute häufig zur numerischen Simulation verschiedener, auf partiellen Differentialgleichung beruhenden, Fragestellungen angewandt. Auch hierbei wird der Raum diskretisiert – er wird in finite Elemente aufgeteilt. Für jeden dieser diskreten Bereiche wird eine Ansatzfunktion definiert und zusammen mit Rand- und Anfangsbedingungen ergibt sich ein Gleichungssystem für die zu lösende partielle Differentialgleichung.

Ein weiterer Ansatz um die Eigenschaften von Mottenaugenstrukturen zu simulieren, ist die RCWA (engl. „*rigorous coupled wave analysis*“). Hierbei wird ebenfalls eine Diskretisierung des Raumes vorgenommen. Die zu untersuchende Struktur wird in einzelne, dünne Schnitte aufgeteilt und dann wird sukzessive die Beugung einer einfallenden ebenen Welle berechnet. Grundsätzlich liefern aber alle hier vorgestellten Ansätze ähnliche Ergebnisse [187].

Simulationen zur Bestimmung der optimalen Form von Mottenaugenstrukturen wurden unter anderem von Southwell vorgenommen [188]. Einige seiner Ergebnisse sind in Abbildung 53 dargestellt. Dabei zeigt sich unter anderem, dass der optimale Gradient des Brechungsindexverlaufes vom Brechungsindex des Substratmaterials abhängt.

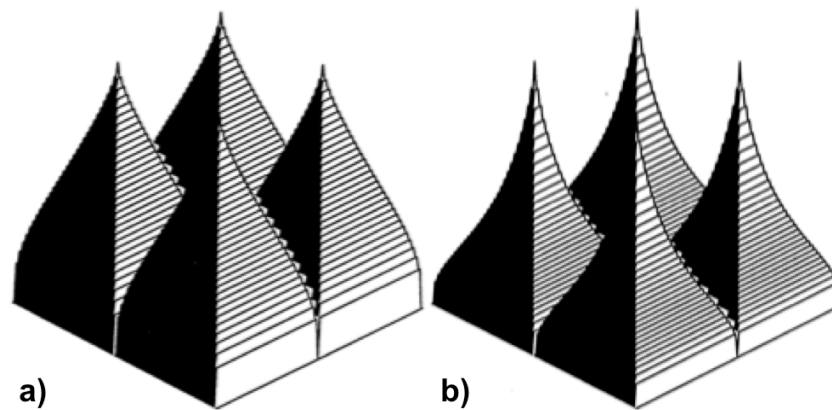


Abbildung 53: Simulierte Mottenaugenstrukturen. Oben sind schematisch zwei verschiedene Mottenaugenstrukturen zu sehen, die für unterschiedliche Brechungsindizes von Substraten optimiert wurden. Bild a) zeigt eine Struktur, die für einen Substratbrechungsindex von $n=1,5$ optimiert wurde und Bild b) zeigt eine Struktur, die für einen Substratbrechungsindex von $n=3,42$ optimiert wurde. Im Falle von Glas ($n=1,5$) ist also eine pyramiden-ähnliche Form optimal [29].

Um Mottenaugenstrukturen herzustellen, wird in den allermeisten Fällen zuerst eine Maske auf das Substrat aufgebracht und deren Struktur dann in einem Ätzschritt auf das Substrat übertragen. Dieser Herstellungsprozess ist in Abbildung 54 dargestellt.



Abbildung 54: Typischer Herstellungsprozess für Mottenaugenstrukturen. Die obige Abbildung zeigt schematisch, wie Mottenaugenstrukturen mit einem Ätzverfahren hergestellt werden. Zuerst wird eine Maske (rot) auf das Substrat aufgebracht und passend strukturiert. Das Substrat wird dann bevorzugt in den nicht von der Maske bedeckten Zwischenräumen geätzt. Dabei wird die Maske sukzessive kleiner, bis sie schließlich verschwindet und nur das Substrat bestehen bleibt. Sollte dies nicht möglich sein und beim Ätzprozess bleiben Maskenreste erhalten, so werden diese in einem weiteren Schritt noch abgelöst.

Zur Realisierung eines Strukturabstandes von unter einer halben Wellenlänge sind spezielle Lithographietechniken nötig. Erste Versuche hierzu verwendeten hauptsächlich Elektronenstrahlolithographie [39], [32], [189] und Interferenzlithographie [31], [190].

5. Mottenaugenstrukturen

Elektronenstrahlolithographie ist jedoch teuer und zeitintensiv, wohingegen Interferenzlithographie vor allem auf nicht ebenen Topographien und bei sehr kleinen Strukturabständen ein technisch aufwändiges Verfahren ist.

Alternativ zu diesen Herstellungstechniken wurden Sol-Gel Schichten untersucht, welche zwar keine Mottenaugenstrukturen im engeren Sinne darstellen, aber ebenfalls Reflexionen durch die Generierung eines effektiven Mediums verhindern [191], [192]. Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung von stochastisch verteilten Strukturen (RIE-gras). Diese sind durch Abweichungen von der optimalen Form in ihrer Wirksamkeit limitiert, jedoch können sie durch den Verzicht auf eine Maske verhältnismäßig schnell und kostengünstig produziert werden [193]. Ein Beispiel für solche Strukturen ist das sogenannte black silicon [194]. Hierbei handelt es sich um durch stochastische Nanostrukturen entspiegeltes Silizium, wie es auch in Abbildung 55 gezeigt ist.

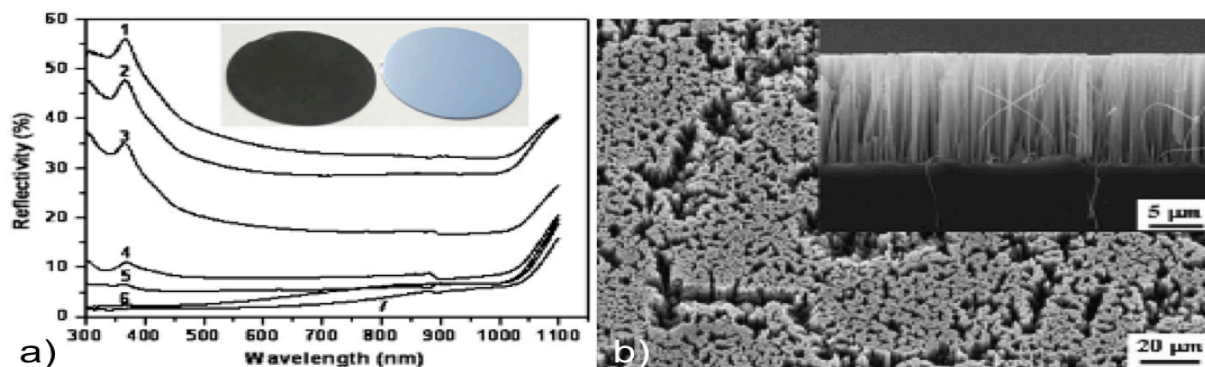


Abbildung 55: Black silicon. Obige Abbildung zeigt in a) eine Photographie von sogenanntem schwarzem Silizium (oben links) im Vergleich zu einem normalen, polierten Silizium-wafer (oben rechts). Der Graph im unteren Bildteil von a) zeigt die Reflektivität verschieden hoher Strukturen. 1) entspricht einem polierten Wafer, 6) entspricht den höchsten Strukturen, wie sie auch auf dem dargestellten Photo vorliegen. Die Strukturen von Linie 6) sind in b) in einer Seiten- (Einsatz) und in einer 45° Ansicht im Elektronenmikroskop zu sehen. Die Abbildung wurde aus [219] übernommen.

Des weiteren existieren noch zahlreiche andere Methoden zur Herstellung von Mottenaugenstrukturen. Unter anderem wurden Nanoporen in Aluminiumoxid [195] oder kolloidale Nanolithographie [196], [197] verwendet. Mit diesen Verfahren wurden Materialien wie Quarz [196], PMMA [193] und Silizium [31] mit Mottenaugenstrukturen versehen.

Ein eleganter Weg, um geordnete Mottenaugenstrukturen herzustellen, ist die mizellare Blockcopolymerlithographie. Hierbei besteht die Maske aus metallischen Nanopartikeln, die durch die BCML in einem quasi-hexagonalen Muster aufgebracht werden. Anschließend wird das Substrat in einem Trockenätzprozess strukturiert. Mottenaugenstrukturen auf diese Weise kostengünstig auf großen Flächen und unterschiedlichen Geometrien herzustellen, war unter anderem Ziel dieser Arbeit.

5.2 Simulation der Transmissionseigenschaften von Mottenaugenstrukturen

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften von Mottenaugenstrukturen, anhand von bei der Carl Zeiss Jena AG durchgeführten Simulationen, untersucht [198]. Dabei kam die sogenannte rigorous coupled wave analysis (RCWA [187]) zum Einsatz. Hierzu wurde das Softwarepaket Unigit (Ing.-Büro Optimod, Jena) verwendet. Damit lassen sich RCWA-Probleme in 1- und 2-dimensionalen Gittern lösen. Für die hier gezeigten Simulationen wurde eine Basisfläche der Einzelstruktur von 256 x 256 Datenpunkten und eine Schichtung aus 256 Einzelschichten verwendet. Die Dimension einer so gebildeten Einzelzelle, die einer einzelnen Mottenaugenstruktur entsprach, betrug 80 nm x 80 nm. Die Einzelzellen grenzen direkt aneinander, so dass sich ein lateraler Abstand zwischen den Mottenaugenstrukturen von 80 nm ergab. Als Substratmaterial wurde Quarzglas angenommen.

Um den Einfluss der Mottenaugenform auf die Transmission zu verstehen, wurden verschiedene Morphologien auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Form der Mottenaugenstrukturen wurde dabei mathematisch durch einen sogenannten Supergauss (SG), wie er in Formel 32 gezeigt ist, modelliert.

$$z(x,y) \propto e^{\left[-\frac{w}{\sqrt{2\ln 2}}(x^2+y^2)\right]^\Omega} \quad (32)$$

Hierbei entspricht Ω dem Grad der Supergaussfunktion und w der Halbwertsbreite. In Abbildung 56 sind einige, sich aus verschiedenen Parametern ergebende, Graphen dargestellt.

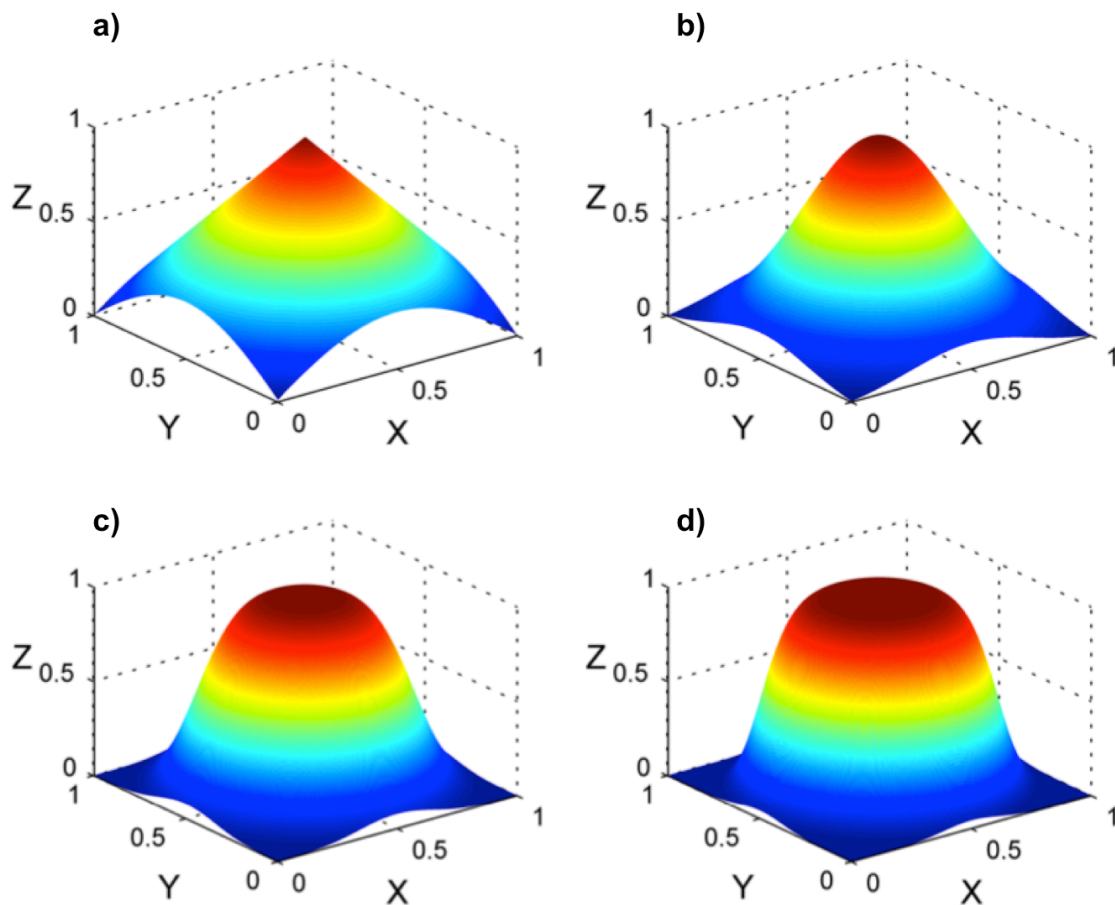


Abbildung 56: Supergaussfunktionen unterschiedlicher Ordnung. Hier sind verschiedene Graphen von Supergaussfunktionen mit unterschiedlichen Parametern gezeigt. Von links oben nach rechts unten sind ein konusförmiger Funktionsverlauf (a) und Supergaussfunktionen mit $\Omega=1$, $w=0,6$ (b), $\Omega=2$, $w=0,7$ (c) und $\Omega=3$, $w=0,75$ (d) gezeigt (Abbildung aus [198]).

Die Profilform übt dabei einen vergleichsweise großen Einfluss auf die Transmissionseigenschaften aus. Betrachtet man eine feste Wellenlänge, so zeigen konische Strukturformen einen mit zunehmender Höhe gleichmäßig abfallenden Reflexionskoeffizienten. Profile, die Supergaussfunktionen ähneln, zeigen ein anderes Verhalten. Je höher die Ordnung der zur Modellierung verwendeten Supergaussfunktion, desto stärker bilden sich Minima und Maxima im Transmissionsspektrum aus. Dabei verschiebt sich das Minimum der Reflexion mit zunehmender Ordnung der Supergaussfunktion hin zu geringeren Strukturhöhen. Somit ist für eine feststehende Wellenlänge bei senkrechtem Einfall und einer Supergaussform der Strukturen eine geringere Höhe, als das in Kapitel 5.1 angesprochene 0,4-fachen der Wellenlänge, erforderlich. Diesem Vorteil der geringeren nötigen Strukturhöhe steht jedoch eine sehr schmalbandige Wirkung aufgrund der ausgeprägten Minima- und Maximabildung gegenüber. Die Ausbildung dieser Extrema kommt dadurch zustande, dass Mottenaugenstrukturen mit Supergaussform keinen völlig graduellen Brechungs-indexübergang erzeugen, sondern stattdessen wie eine einzelne dünne Schicht mit einem effektiven Brechungsindex wirken. Hierdurch bildet sich ein Interferenzeffekt aus. In Abbildung 57 ist das simulierte Transmissionsverhalten verschiedener Mottenaugenmorphologien bei einer Wellenlänge von 325 nm gezeigt.

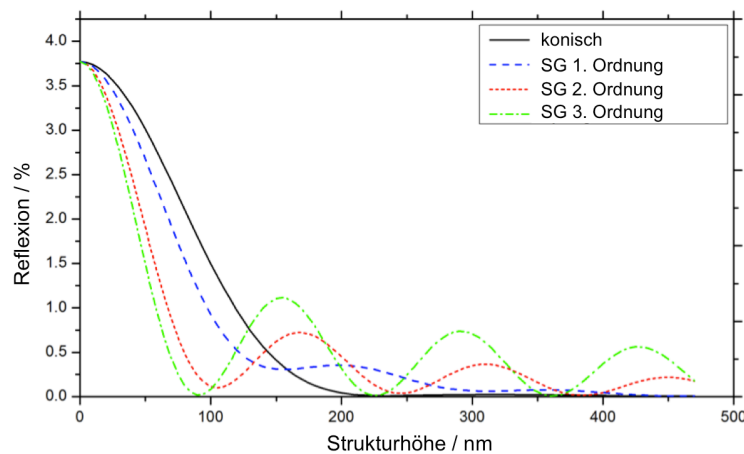


Abbildung 57: Simulation des Einflusses verschiedener Mottenaugenmorphologien auf das Reflexionsverhalten. Hier zeigen sich die Unterschiede verschiedener Strukturmorphologien im simulierten Reflexionsverhalten von Mottenaugenstrukturen. Deutlich ist die Minima- bzw. Maximaausprägung im Falle einer Supergaussform zu sehen. Mit zunehmender Strukturhöhe werden die Reflexionsminima allerdings breiter und flacher (Abbildung aus [198]).

Eine breitbandige Entspiegelung ergibt sich nur im Falle von konischen Mottenaugenstrukturen. Supergaussförmige Strukturen werden mit abnehmender Strukturhöhe zunehmend schmalbandiger, wie in Abbildung 58 gezeigt ist.

Künstlich hergestellte Mottenaugenstrukturen sind nicht perfekt, sondern zeigen mitunter Fehlstellen. Dabei existieren hauptsächlich zwei verschiedene Varianten: Abweichungen in der Höhe der Strukturen und Abweichungen im lateralen Abstand der Strukturen. Letztere kommen zum Teil durch Fehlstellen oder aber auch durch Kontamination mit Staub während des Herstellungsprozesses zustande. Erstere resultieren zum Teil aus Abweichungen in der Größe der Goldnanopartikel oder ebenfalls aus Kontaminationen. Durch solche Defekte bilden sich im Fourierraum neue Ortsfrequenzen aus, welche letztlich zu Streuung führen, da die Bedingung für die 0-Ordnung (lateraler Abstand kleiner die halbe Wellenlänge) nicht mehr erfüllt ist [198].

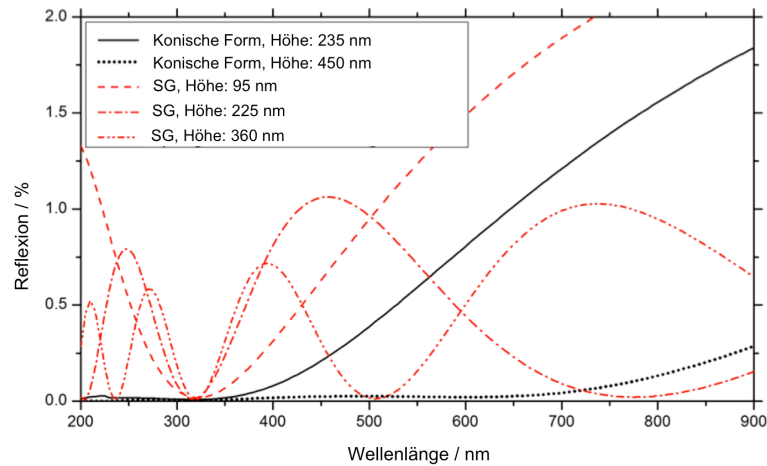


Abbildung 58: Simulation des breitbandigen Reflexionsverhaltens. In diesem Graph ist wieder deutlich der Interferenzeffekt bei supergaussförmigen Mottenaugenstrukturen ($\Omega=3$, $w=0,75$) zu beobachten. Mit zunehmender Strukturhöhe nimmt die Häufigkeit der Extrema zu. Konische Mottenaugenstrukturen weisen demgegenüber einen wesentlich flacheren Verlauf, ohne Interferenzmuster auf (Abbildung aus [198]).

Um den Einfluss lateraler Abstandsschwankungen zu untersuchen, wurde ein eindimensionales Gitter mit supergaussförmigen Mottenaugenstrukturen simuliert. Dabei wurde eine Zelle bestehend aus 128 Mottenaugenstrukturen mit einem mittleren Abstand von 80 nm zwischen den MOES modelliert. Die einzelnen Strukturen unterlagen zufälligen, gaussverteilten Abstandsschwankungen. Die simulierte Streuung ($S=100-R+T$) ist in Abbildung 59 dargestellt.

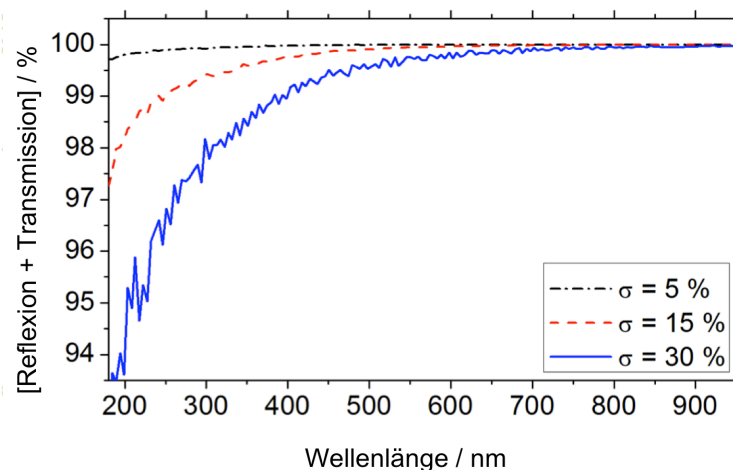


Abbildung 59: Streuverluste durch laterale Abstandsschwankungen. In dieser Simulation ist der Einfluss von gaussverteilten, lateralen Abstandsschwankungen von Mottenaugenstrukturen gezeigt. Der Streuteil ergibt sich nach Formel 20 aus $100 -$ der geplotteten Summe aus Transmission und Reflexion. Deutlich ist der mit zunehmender Standardabweichung σ steigende Streuteil zu erkennen. (Abbildung aus [198])

Es zeigt sich, dass laterale Abstandsschwankungen zwar kaum einen Einfluss auf die Position des Transmissionsminimums haben, jedoch zu starken Streuverlusten vor allem im kurzwelligen Wellenlängenbereich führen.

Für den Einfluss von Höhenschwankungen einzelner Mottenaugenstrukturen ergibt sich ein ganz ähnliches Bild. Auch hier ist wieder der Einfluss auf die Position des Transmissionsminimums vernachlässigbar, jedoch ergeben sich mit zunehmender Standardabweichung auch zunehmende größere Streuverluste im kürzerwelligen Spektrum, wie in Abbildung 60 dargestellt. Mit diesen Erkenntnissen lässt sich das Transmissionsverhalten von realen Mottenaugenstrukturen, wie sie im nächsten Kapitel vorgestellt werden, mit guter Übereinstimmung zu den gemessenen Resultaten simulieren (siehe Abbildung 61).

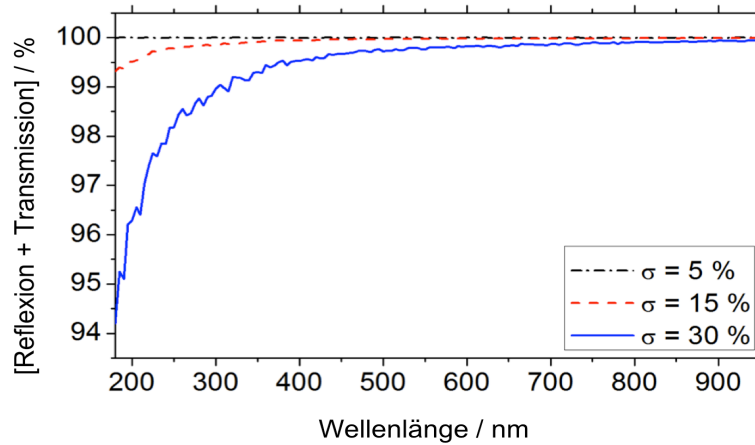


Abbildung 60: Streuverluste durch Höhenschwankungen. Hier ist der simulierte Einfluss von Höhenschwankungen der Mottenaugenstrukturen auf Streuverluste zu sehen. Die Höhenschwankungen folgen einer Gaussverteilung und mit zunehmender Standardabweichung σ nehmen die Streuverluste vor allem im kurzwelligen Teil des Spektrums stark zu (Abbildung aus [198]).

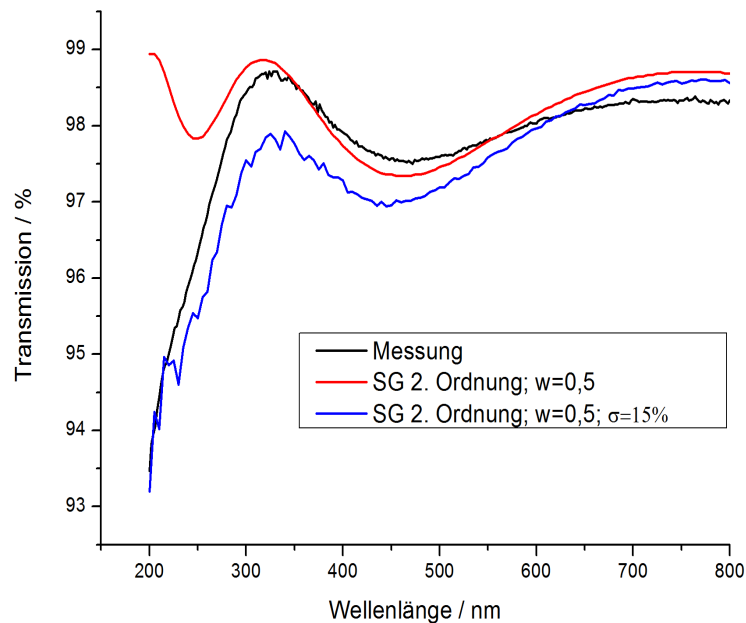


Abbildung 61: Simulation im Vergleich zu gemessenen Daten. In diesem Graph sind zwei Simulationsergebnisse im Vergleich zu den gemessenen Daten gezeigt. Die gemessenen Daten entstammen einer Transmissionsmessung an künstlichen Mottenaugenstrukturen, die für eine Wellenlänge von 325 nm optimiert wurden (Kapitel 5.3). Eine Supergaussfunktion 2. Ordnung mit einem Parameter von $w=0,5$ modelliert das Transmissionsverhalten von Mottenaugen im längerwelligen Bereich des Spektrums sehr gut, jedoch ist eine Diskrepanz zwischen den simulierten und den gemessenen Daten im kürzerwelligen Teil des Spektrums zu erkennen. Berücksichtigt man jedoch Streuverluste, so lässt sich auch der Abfall bei kürzeren Wellenlängen modellieren und die gemessenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Daten. Da der Effekt von lateralen Abstandsschwankungen und Höhenschwankungen sehr ähnlich ist, wurden hier nur Höhenschwankungen simuliert. Den realen Verhältnissen würde eine Kombination aus beiden Effekten eher entsprechen (Abbildung aus [198]).

5.3 Säulenförmige Mottenaugenstrukturen

5.3.1 Herstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mottenaugenstrukturen mit einem Trockenätzprozess hergestellt. Dazu wurden BCML und RIE kombiniert. In einem ersten Schritt muss das Substrat mit einer Maske versehen werden. Hierzu wird ein quasi-hexagonales Goldnanopartikelmuster mittels BCML aufgebracht. Es liegt also eine metallische Maske vor. Viele Metalle werden bei den meisten Trockenätzprozessen sehr viel langsamer geätzt als das Substratmaterial. Man spricht in diesem Zusammenhang von hoher Selektivität. Somit lassen sich mit kleinen Maskenabmessungen hohe Aspektverhältnisse der geätzten Strukturen erreichen. Da die verwendeten Nanopartikel verhältnismäßig kleine Abmessungen haben, werden sie aber trotz geringer Ätzraten durch eine entsprechende Einstellung des Prozesses während des Ätzens komplett entfernt. Somit wird ein anschließender Prozessschritt zum Entfernen der Maske, wie er in vielen kolloidalen Methoden nötig ist, vermieden.

Mittels BCML lassen sich verschiedenartigste Topographien strukturieren. So ist es möglich, nicht nur flache Substrate, sondern zum Beispiel auch optische Linsen mit Mottenaugen zu versehen. In Abbildung 62 ist der Herstellungsprozess von Mottenaugenstrukturen mittels einer BCML Maske und eines anschließenden Trockenätzprozesses schematisch dargestellt.

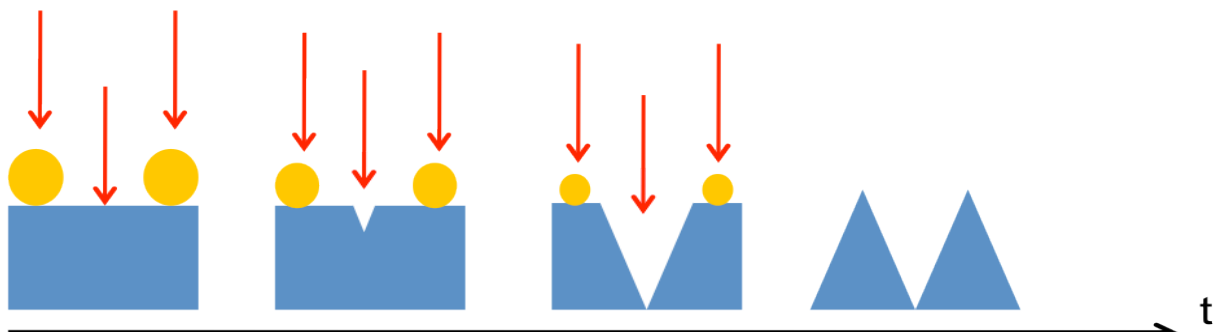


Abbildung 62: Herstellungsprozess von Mottenaugen mittels BCML. In der obigen Abbildung ist schematisch gezeigt, wie Mottenaugenstrukturen mit Hilfe der BCML hergestellt werden können. Dabei wird zuerst ein Substrat durch die BCML mit quasi-hexagonal geordneten Goldnanopartikelmustern (gelbe Punkte) versehen. Diese dienen dann ähnlich wie in Abbildung 54 als Ätzmaske. Beim anisotropen Trockenätzprozess (rote Pfeile) wird das Substrat (blau) an den nicht von den Nanopartikeln geschützten Bereichen geätzt. Dabei wird der Durchmesser der Goldnanopartikel sukzessive kleiner, bis schließlich eine pyramidale Mottenaugenstruktur entstanden ist.

In der Realität weichen die erzeugten Strukturen aber von der in Abbildung 62 gezeigten Geometrie ab. Die sphärischen Nanopartikel, führen zu einer Feldlinienverzerrung im reaktiven Ionenätz (siehe Abbildung 63). Dadurch ergibt sich eine höhere Ionendichte im Bereich unter dem Nanopartikel. Dies führt zu einer Art Lochbildung in der geätzten Struktur und das hat vor allem im UV-Bereich negative Auswirkungen durch Streuung, wie es auch die vorangegangenen Simulationen ergeben haben [80], [198].

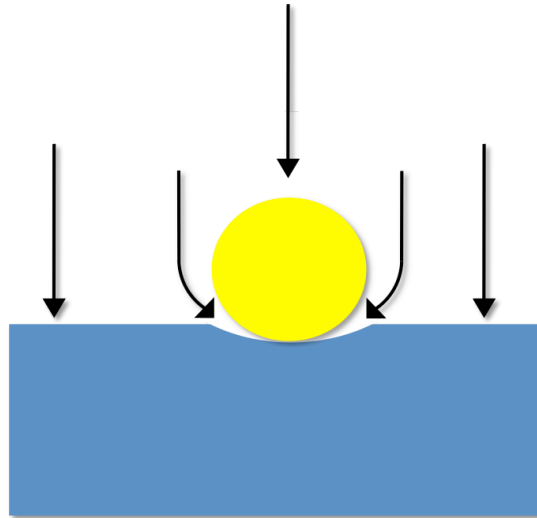


Abbildung 63: Feldlinienverlauf bei einer metallischen Nanopartikelmaske. In der obigen Abbildung ist schematisch die durch die sphärischen Metallpartikel verursachte Feldlinienverzerrung und die daraus resultierende höhere Ätzrate unter dem Metallpartikel dargestellt.

Bei geeigneten Prozessparametern und einer ausreichenden Ätzdauer werden die Goldnanopartikel aufgrund ihrer geringen Abmessungen komplett entfernt. Andererseits verhindert dies die Herstellung von Strukturen mit einem hohen Aspektverhältnis, wie es auch in Abbildung 64 dargestellt ist.

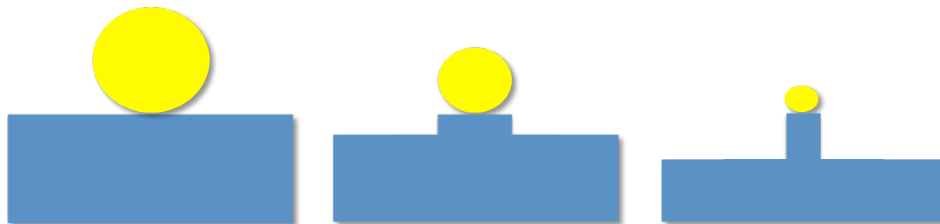


Abbildung 64: Aspektverhältnis bei kleinen Masken. In dieser Abbildung wird schematisch gezeigt, dass trotz einer hohen Selektivität bei sehr kleinen Masken, wie z.B. Goldnanopartikeln (gelb), keine Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen geätzt werden können. Die Nanopartikel werden vollständig geätzt, bevor eine ausreichende Tiefe erreicht ist.

Bei einer Wellenlänge von 248 nm (KrF-Laser) sind Abstände von weniger als 124 nm nötig. Die Höhe der Strukturen muss in etwa das 0,4 fache der Wellenlänge (für ein ausreichend breites Transmissionsmaximum) und damit mindestens 100 nm betragen. Erste von Lohmüller et al. publizierte, mittels BCML hergestellte Mottenaugenstrukturen, zeigten geringe Aspektverhältnisse mit einer ungünstigen Form aufgrund der Ausbildung eines Loches an der Strukturoberseite (siehe Abbildung 65) [199].

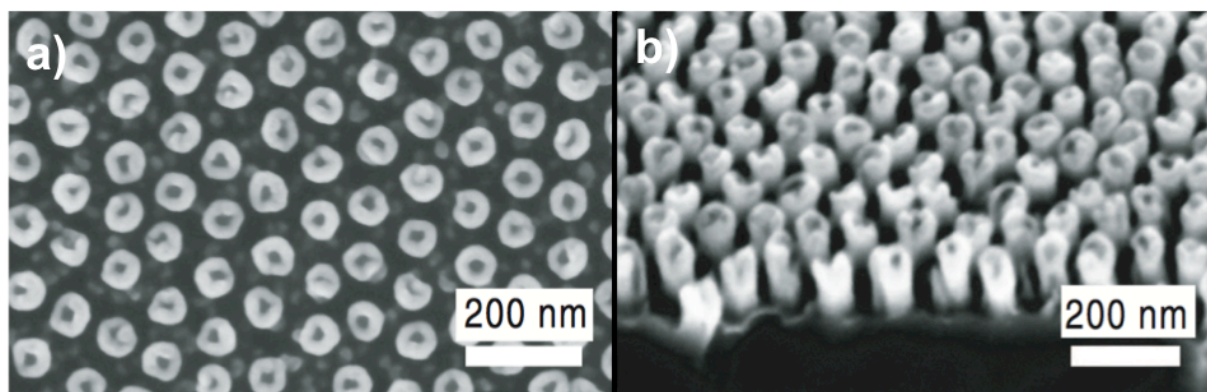


Abbildung 65: Erste Versuche zur Herstellung von Mottenaugenstrukturen mittels BCML und reaktivem Ionätzen. In a) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von oben gezeigt. Deutlich ist die von den sphärischen Metallpartikeln herrührende Lochbildung zu erkennen. In Bild b) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme unter einem 45° Winkel gezeigt. Hier ist das relativ geringe Aspektverhältnis deutlich zu erkennen. Die gezeigten Strukturen besitzen einen Durchmesser von ungefähr 60 nm, einen Abstand von ca. 114 nm und eine Höhe von etwa 120 nm. Die obige Abbildung wurde aus [199] entnommen.

Das Aufbringen einer Maske, die zur Erzeugung von MOES geeignet ist, stellt in den meisten Fällen den aufwändigste Arbeitsschritt dar. BCML ist hierfür eine gut geeignete Methode, um Maskenstrukturen mit geeignetem Abstand schnell und günstig aufzubringen. Aber es ergeben sich wie angesprochen zwei prinzipielle Schwierigkeiten: die Lochbildung an der Strukturoberseite und das begrenzte Aspektverhältnis. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt, die beide angesprochenen Probleme gleichzeitig löst. Um ein hohes Aspektverhältnis erzielen zu können, sind längere Ätzzeiten nötig. Da aber bereits ab einem relativ frühen Zeitpunkt die Goldmaske aufgrund ihrer geringen Abmessung entfernt wird, muss eine Möglichkeit gefunden werden, das Aspektverhältnis auch nachdem die Maske weiter erhöhen zu können. Hierzu wurde hier ein zweistufiger Prozess, ähnlich dem Boschprozess [98], entwickelt.

Ein Prozessschritt dient hierbei der Passivierung, d.h. der Abscheidung einer Polymerschicht, die das darunterliegende Substrat vor dem Ätzen schützt. In einem weiteren Prozessschritt erfolgt das eigentliche Ätzen. Ein geeignetes Verhältnis zwischen passivieren und ätzen vermindert außerdem auch die Lochbildung, da nicht nur das Ätzen verstärkt an den durch die sphärischen Goldpartikeln verzerrten Feldlinien auftritt, sondern auch die Passivierung.

Neben einem geeigneten Passivierungsverhältnis ist der Herstellungsprozess der MOES auch im Hinblick auf die verwendete Maske zu optimieren. Da der Ätzvorgang im reaktiven Ionenätzter eine hohe mechanische Belastung für die Maske darstellt, ist die Stärke der Adhäsion der einzelnen Nanopartikel auf der Substratoberfläche ein wichtiger Parameter.

Durch die Plasmabehandlung während der Herstellung der Goldnanopartikelmaske werden die Nanopartikel zum Teil in das Glassubstrat geschmolzen (siehe Abbildung 66). Geeignete Parameter ermöglichen hierbei eine Haftung, die ausreicht um die Nanopartikelmaske als Ätzmaske nutzen zu können.

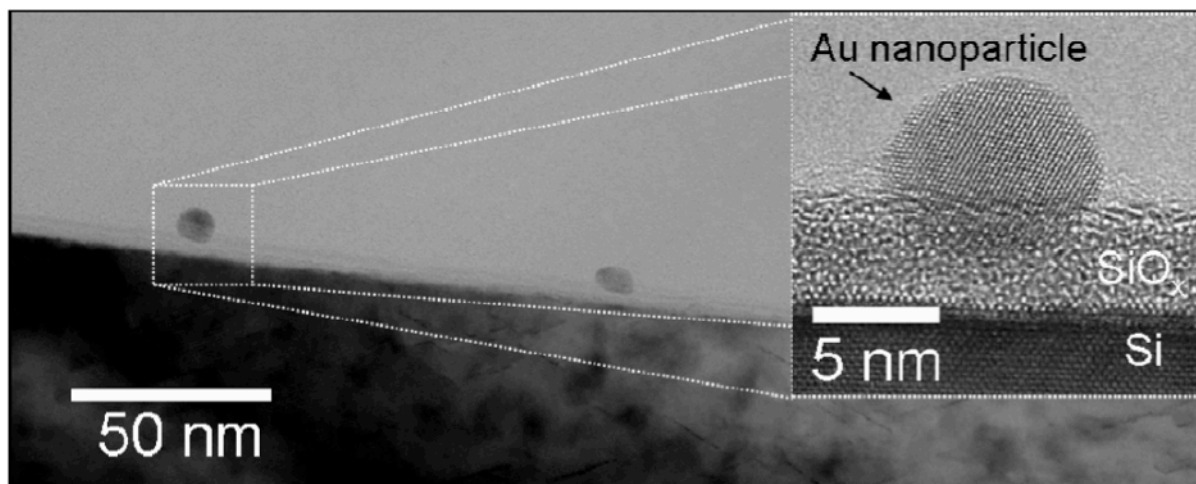


Abbildung 66: TEM Aufnahme von Goldnanopartikeln. In obiger Aufnahme sind Goldnanopartikel gezeigt, die auf einem Siliziumwafer mit nativer Oxidschicht abgelegt wurden. Durch den Plasmaprozess werden die Goldnanopartikel in die Oxidschicht eingeschmolzen, wie im Einsatz zu erkennen. Dadurch werden die Goldnanopartikel fixiert (Abbildung aus [224]).

Deutlich wird der Effekt einer zu geringen Haftung, wenn ein sehr hartes Substrat wie Saphier verwendet wird. In dieses können die Goldnanopartikel nicht einschmelzen und sind damit nicht fixiert (siehe Abbildung 67).

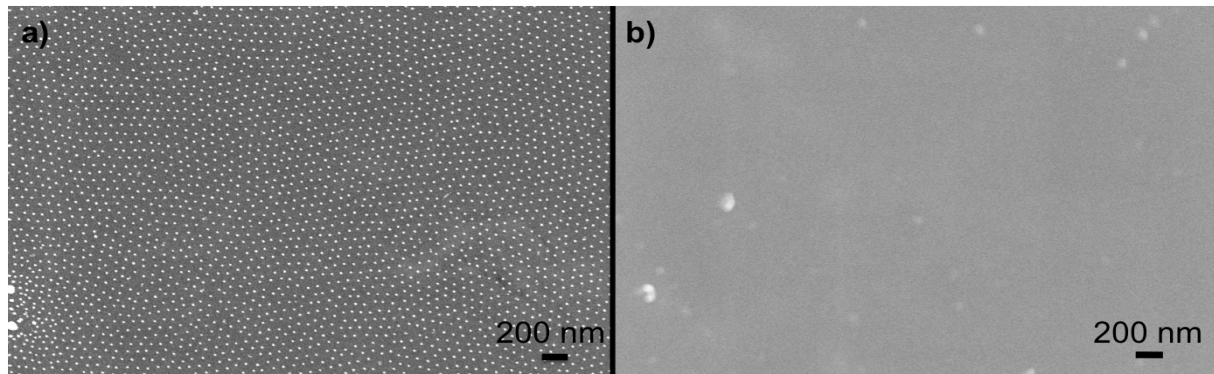


Abbildung 67: Goldnanopartikel als Ätzmaske auf Saphier. In obiger Abbildung ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von Goldnanopartikeln vor und nach dem RIE-Ätzen (Standardrezept für säulenförmige MOES) auf Saphier gezeigt. Abbildung a) zeigt die Goldnanopartikel vor dem Ätzprozess. Abbildung b) zeigt die Oberfläche nach dem Ätzvorgang. Die Goldnanopartikel sind nicht mehr vorhanden und das Substrat wurde nicht strukturiert. Die Ursache hierfür ist vermutlich, dass Saphier (Al_2O_3) ein sehr hartes Material ist, in das die Goldnanopartikel im Plasma nicht eingeschmolzen werden können. Für die Fabrikation von Mottenaugenstrukturen auf sehr harten Substratmaterialien eignet sich die BCML-Maskierung also nicht.

Da der Einschmelzvorgang der Nanopartikel und damit die Adhäsion durch den Plasmaprozess bestimmt wird, kann auch die Haftung durch passende Plasmamaparameter verbessert werden. Im Folgenden werden nur die Abweichungen von den Standardbedingungen im Text ausdrücklich erwähnt. Alle nicht angesprochenen Parameter (Leistung, usw.) entsprechen immer dem jeweiligen in Kapitel 5.6 aufgeführten Standardprozess. Die hier verwendeten Goldnanopartikelmasken haben einen typischen Abstand von $85 \text{ nm} \pm 12$.

Der in dieser Arbeit entwickelte Prozess besteht aus zwei Stufen. In einem ersten Schritt wird ein Gasgemisch aus Schwefelhexafluorid (SF_6) und Argon verwendet, wie es auch für andere Ätzanwendungen benutzt wird. In einem Plasma existieren typischerweise viele unterschiedlich geladene Ionenspezies, aber SF_6 bildet aufgrund seines hohen Wirkungsquerschnitts für den niederenergetischen Elektroneneinfang im Plasma unter anderem SF_5^- und F^- - Ionen [200], [201]. Quarzglas, also reines SiO_2 , wird chemisch hauptsächlich durch Fluorradikale geätzt [202]. Somit sind vor allem negativ geladene Fluorradikale für den chemischen Ätzanteil verantwortlich. Dabei wird Siliziumdioxid in leicht flüchtiges SiF_4 überführt. Der im Siliziumdioxid vorhandene Sauerstoff wird überwiegend in Form von O_2 entfernt [203].

Das Gasgemisch aus SF_6 und Argon dient zum reinen Ätzen und besitzt nur einen vernachlässigbaren passivierenden Anteil. Somit wird ein zweiter Prozessschritt nötig, der zur Passivierung dient. In vielen in der Literatur erwähnten Prozessen zum Ätzen von SiO_2 wird statt einem SF_6 / Ar - Gasgemisch eine Mischung aus SF_6 und O_2 verwendet. Hierbei dient der Zusatz von Sauerstoff der Bildung einer Passivierungsschicht aus SiF_xO_y und es ist möglich mit einem einzigen Schritt zu ätzen und zu passivieren [204], [122]. Mit dieser Gaszusammensetzung lässt sich eine äußerst anisotrope Ätzgeometrie mit nahezu senkrechten Wänden erreichen. Dieser Effekt ist jedoch für die Erzeugung von Mottenaugenstrukturen unerwünscht. Hier sollten nach Möglichkeit kegelförmige Strukturen erzeugt werden um einen gleichmäßigen Brechungsindexverlauf zu erzielen und die antireflektive Wirkung zu erhöhen. Weiterhin ist es schwierig, bei sehr kleinen Strukturabständen das Passivierungsverhalten zu kontrollieren, wenn es gleichzeitig zum Ätzprozess stattfindet. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit zwei völlig getrennte Prozesse zum Passivieren und zum Ätzen verwendet.

Durch eine Chemie ohne Sauerstoffanteil und eine Substrattemperatur von über 20°C wird in dem hier benutzten Ätzprozess die Abscheidung einer SiF_xO_y - Schicht, die dick genug ist um passivierende Eigenschaften zu besitzen, weitgehend vermieden [122]. Durch immer in der

Ätzkammer vorhandenen residualen Sauerstoff lässt sich die Bildung einer solchen Schicht jedoch nicht völlig verhindern. Allerdings wird durch den Zusatz von Argon eine eventuell auftretende Passivierung durch ein physikalisches Ätzen mittels Argonionen unterbunden. Somit besitzt der erste Prozessschritt hauptsächlich eine ätzende Wirkung.

Durch den Zusatz von Argon im ersten Prozessschritt wird neben einer Unterdrückung von Passivierungsschichten auch die Selektivität der Goldmaske gegenüber dem Substrat beeinflusst. Gold wird durch Schwefelhexafluorid nicht chemisch angegriffen, sondern nur physikalisch geätzt. Ein höherer Argonanteil führt demzufolge zu einer höheren Ätzrate der Goldmaske. Hiermit lässt sich der Prozess so einstellen, dass am Ende die Goldnanopartikel vollständig geätzt worden sind und nur noch das reine SiO_2 -Substrat vorliegt. Gleichzeitig sollte der Argonanteil aber auch nicht zu hoch gewählt werden, da sonst wiederum Abschattungseffekte durch abgesputtertes Gold auftreten. Während des Ätzens treten allerdings immer Abschattungseffekte durch geätztes, aber wieder abgeschiedenes Material (der Goldmaske, oder der Kammerwand des reaktiven Ionenätzers) auf. Dies lässt sich nicht vollständig verhindern. Ein typisches Resultat ist in Abbildung 68 gezeigt.



Abbildung 68: Abschattungseffekte während des Ätzschrittes. In dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme ist der Effekt einer reinen SF_6 -Chemie ohne den Zusatz von Argon gezeigt. Selbst nach einem sehr kurzen Ätzschritt von nur 60s und ohne zusätzlichen Sauerstoffanteil bilden sich viele kleine, in der Aufsicht punktförmige, Strukturen zwischen den als Maske dienenden Goldnanopartikeln.

Im zweiten, separaten Schritt des Prozesses wird das Substrat passiviert. Hierzu wird eine Plasmachemie aus Argon und CHF_3 verwendet. Argon dient hier wie im vorhergehenden Fall zur Kontrolle der Ätzrate der Goldmaske. Außerdem verhindert ein gewisser Argongehalt auch eine zu starke Passivierung, die wieder zu unerwünschten Abschattungseffekten führen würde. Es ist bekannt, dass CHF_3 bei bestimmten Prozessbedingungen keine ätzende Wirkung mehr hat, sondern eine Fluorocarbonschicht auf dem Substrat bildet [205]. Dieser Übergang zwischen ätzendem Verhalten und Abscheidung ist in Abbildung 69 dargestellt.

Die Wirkung der unterschiedlichen Schritte, als des ätzenden und des passivierenden Schrittes, sind in Abbildung 70 dargestellt.

In Abbildung 71 ist der Effekt einer zu starken Passivierung gezeigt. Es bilden sich Polymerrückstände, die das Substrat großflächig bedecken.

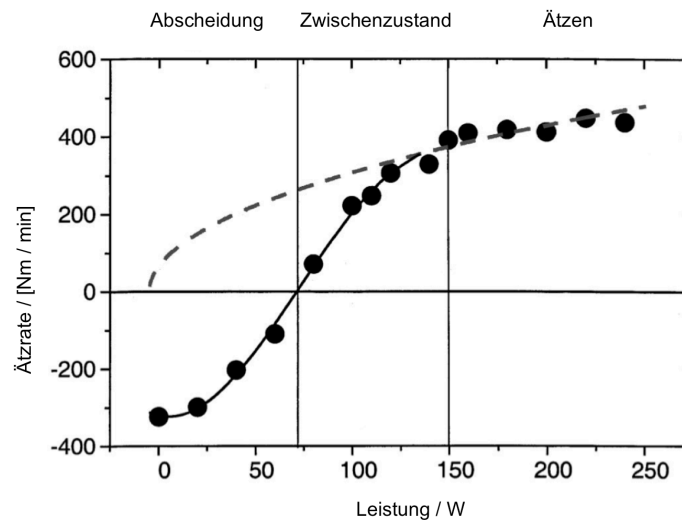


Abbildung 69: Übergang von ätzendem Verhalten zur Abscheidung in einem CHF_3 -Plasma. In dieser Abbildung ist der Übergang von einem ätzenden Verhalten bei einem RIE-Prozess mit CHF_3 – Plasma zu einer Abscheidung gezeigt. Die Abscheidung erfolgt bei relativ geringer RF-Leistung, also einer geringen Biasspannung und damit einer geringen kinetischen Energie. Bei dem in dieser Arbeit benutzten Prozess liegt ein wesentlich höherer Druck und demzufolge auch eine kürzerer freie Weglänge vor. Dies führt zu einer geringeren mittleren kinetischen Energie und damit zu einer Verschiebung des kritischen Übergangpunktes zu höheren RF-Leistungen (Abbildung aus [221]).

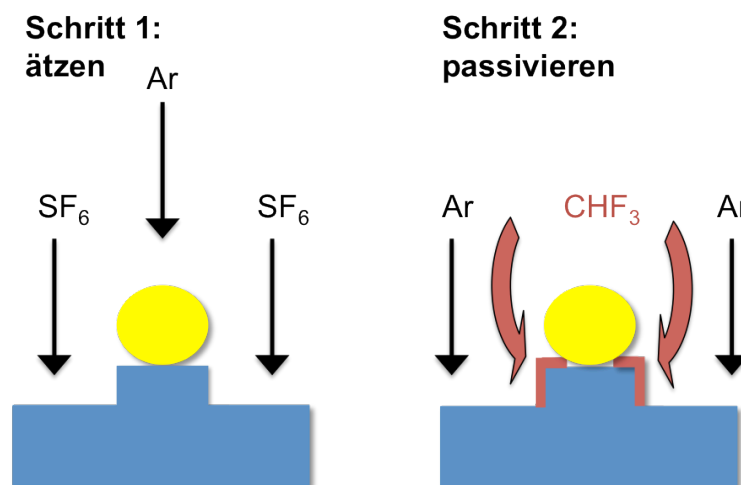


Abbildung 70: Schematische Darstellung der verschiedenen Prozessschritte. Hier sind schematisch die Wirkung des Ätzschrtes und des Passivierungsschrittes dargestellt. Im 1. Schritt wird das Substrat durch SF_6 geätzt, im 2. Schritt wird eine Passivierungsschicht durch CHF_3 gebildet. Diese Passivierungsschicht bleibt bevorzugt dort erhalten, wo sie vor Beschuss durch Argonionen geschützt ist. Dies ist vor allem an Kanten und unterhalb des Goldnanopartikels der Fall.

In CHF_3 basierten Plasmen bilden sich bevorzugt CF_3^+ - Ionen [206]. Im Gegensatz zu SF_6 basierten Plasmen, bei denen sich F^- - Ionen bilden, liegen die chemisch aktiven Spezies hier somit als positive Ionen vor. Dies hat Einfluss auf die Abscheidung einer Polymerschicht, wie später noch näher erläutert werden wird. Um zu zeigen, dass im Falle einer CHF_3 - Chemie im Gegensatz zu einer SF_6 - Chemie tatsächlich die Abscheidung eines Fluorokarbonfilms auftritt, wurde eine XPS-Analyse durchgeführt (siehe Abbildung 72).

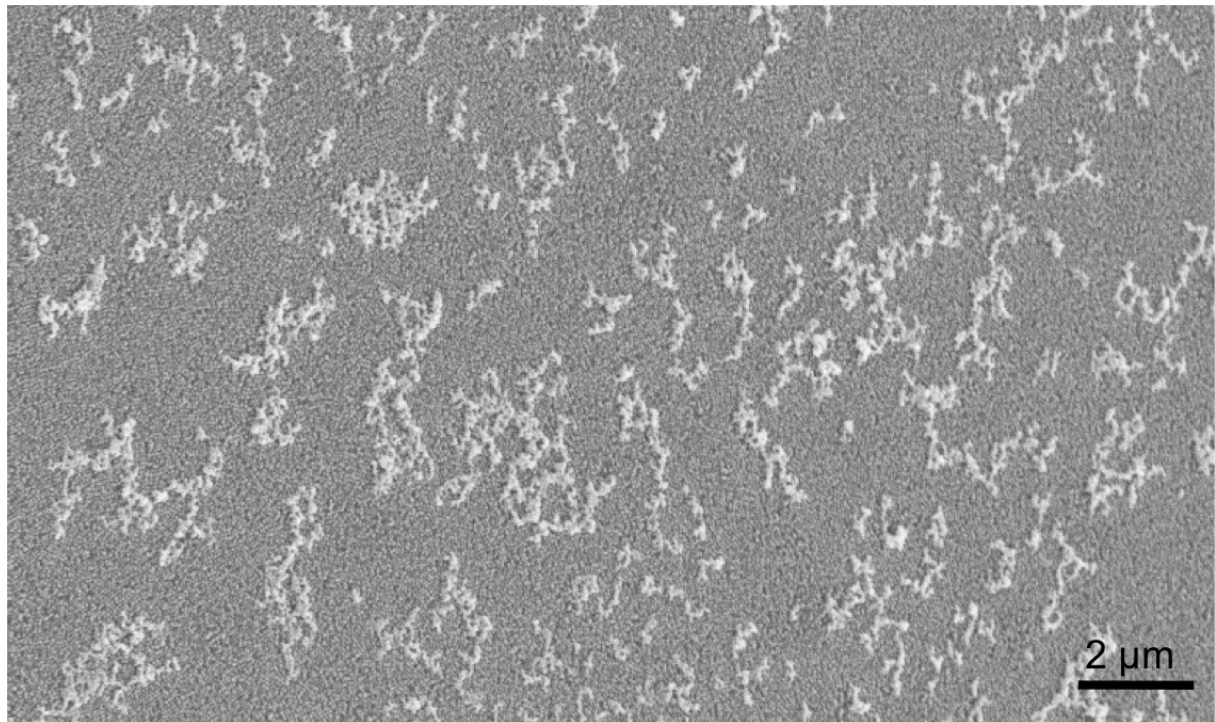


Abbildung 71: Polymerdeposition durch CHF_3 . Dieses Bild zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme unter einem Winkel von 45° . Bei dieser Probe wurde die Goldmaske in einem CHF_3 / Ar –Plasma für 4 Minuten geätzt. Es zeigt sich, dass bei einer solch langen Ätzzeit trotz des Zusatzes von Argon bereits sehr starke Polymerisation (erkennbar an den hellen Strukturen) auftritt. Somit muss die Passivierungszeit kurz genug gewählt werden, um starke Abschattungseffekte zu vermeiden (<1 Minute).

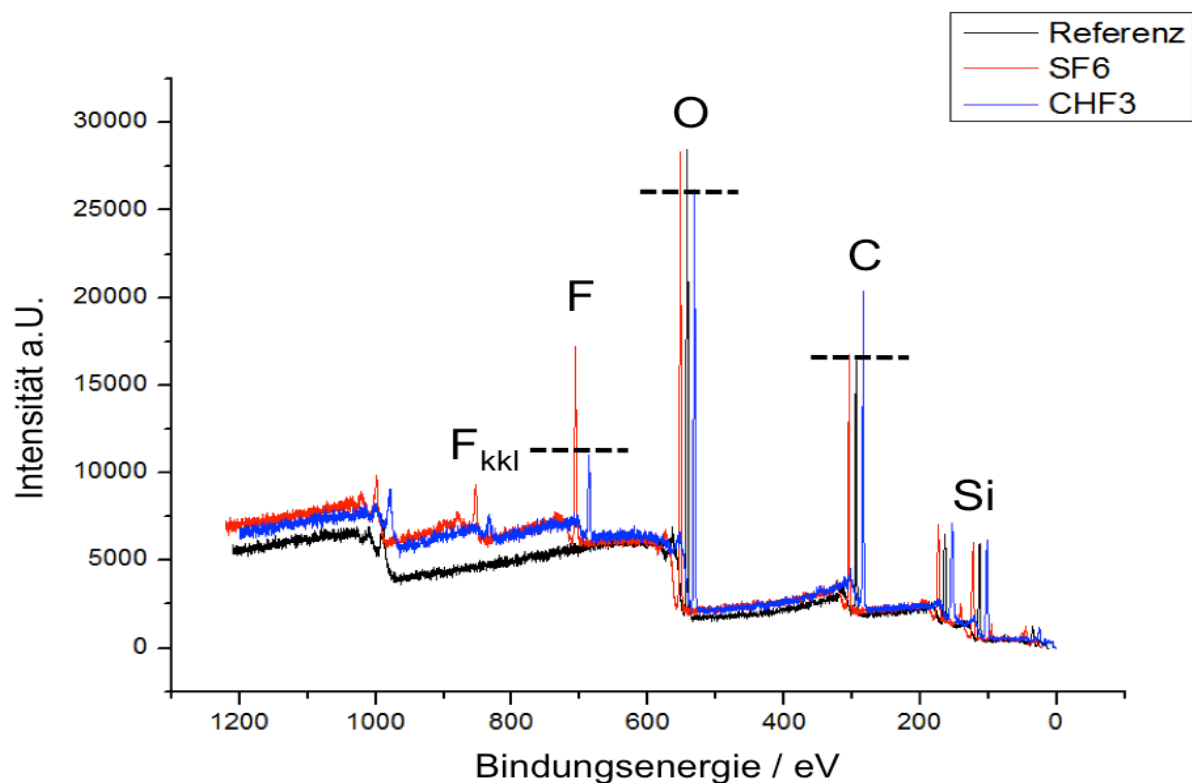


Abbildung 72: XPS-Analyse von Substraten nach dem Ätzen mit verschiedenen Plasmen. Die obige Abbildung zeigt, wie sich verschiedene Ätzgase bei Standardätzbedingungen auf die Substratoberfläche auswirken. Alle Peaks liegen exakt übereinander, deshalb wurde zur besseren Übersichtlichkeit jede weitere Kurve kumulativ 10 Pixel nach rechts verschoben. Die schwarze Kurve zeigt die unbehandelte Referenzprobe aus Quarz. Die blaue Kurve zeigt ein Quarzplättchen, das mit einem CHF_3 / Ar-Plasma geätzt wurde. Die rote Kurve zeigt ein Quarzplättchen, das mit einer SF_6 / Ar –Plasmachemie geätzt wurde. Keine der Proben wurde mit einer Goldmaske aus Nanopartikeln versehen und alle wurden direkt nach dem Ätzen / Reinigen vermessen. Nicht zugeordnet sind die Auger-Linien. Die Ergebnisse werden im Text genauer besprochen.

Die hier gezeigten Daten der XPS Untersuchung sind qualitativ zu verstehen, da der absolute Anteil an enthaltenen Elementen von vielen Faktoren wie z.B. auch der Proben topographie abhängt und schwierig zu bestimmen ist. Aufgrund dessen wird hier nur auf signifikante Unterschiede in den Elementverhältnissen eingegangen.

Die Bildung eines Filmes von mehr als einigen Nanometern Dicke durch Abscheidung ist aufgrund des Argonanteils im Plasma unwahrscheinlich. Dies bestätigt sich in der XPS-Messung. Alle Proben besitzen näherungsweise denselben Siliziumanteil. Somit liegt bei keiner Probe ein Film vor, der dicker als 10 nm ist und damit die Quarzoberfläche erkennbar abschirmen würde.

Bei dem Kohlenstoff zugeordneten Peak unterscheiden sich die Anteile für die verschiedenen Substrate. Der Kohlenstoffanteil der Referenzprobe ist ebenso hoch wie derjenige der mit SF_6 geätzten Probe. Allerdings ist der Kohlenstoffanteil der mit CHF_3 geätzten Probe deutlich höher. Weitere Unterschiede zeigen sich beim Sauerstoffpeak. Der Sauerstoffanteil der Referenzprobe und der mit SF_6 geätzten Probe ist gleich hoch. Hingegen ist der Sauerstoffanteil in der mit CHF_3 geätzten Probe geringer. Sowohl auf der mit CHF_3 geätzten als auch auf der mit SF_6 geätzten Probe sind Fluorverbindungen vorhanden. Auf der Referenzprobe fehlt dieser Fluoranteil.

Diese Resultate deuten auf folgende Oberflächenmodifikationen während des Ätzprozesses hin:

Während des Ätzschrittes bildet sich ein dünner SiF_xO_y - Film mit hohem Fluoranteil. Der Passivierungsschritt führt hingegen zur Ausbildung eines dünnen Polymerfilms mit einem geringem Fluoranteil. SiF_xO_y - Filme besitzen nur bei sehr niedrigen Substrattemperaturen ($< -25^\circ\text{C}$) eine passivierende Wirkung. Bei höheren Substrattemperaturen, werden SiF_xO_y - Schichten schnell vom Plasma angegriffen [122]. Wird hingegen CHF_3 als Gas eingesetzt, so bildet sich ein Polymerfilm auf dem Substrat. Im Gegensatz zu SiF_xO_y passivieren Polymerschichten auch bei Raumtemperatur [114]. Das Zusammenspiel des ätzenden und des passivierenden Schritts ermöglicht es, die Lochbildung an der Spitze der Mottenaugenstrukturen zu reduzieren.

Das Aspektverhältnis der hergestellten Strukturen wird im wesentlichen durch die Ätzrate der Maske aus Goldnanopartikeln bestimmt. Eine Verringerung des Argonanteiles führt zu einer geringeren Ätzgeschwindigkeit der Goldmaske. Dadurch verringert sich aber auch die Ätzgeschwindigkeit des Quarzglases und die Anisotropie des Prozesses wird verringert.

Bei der Verwendung eines Prozesses, der passivierende Anteile enthält, lässt sich die Ätzrate an der Oberseite der Strukturen verringern. Hierzu muss bevorzugt die Spitze der Strukturen passiviert werden. Dies lässt sich durch die Ausnutzung von Ladungseffekten erreichen. In einem Plasma besitzen Elektronen eine isotropere Winkelverteilung als vergleichsweise massereichere Ionen. Dies führt zur sogenannten Differenzladung [207] (engl. „*differential charging*“). Hiermit wird der Effekt beschrieben, dass sich ab einem bestimmten Aspektverhältnis bevorzugt der Boden zwischen zwei Strukturen positiv auflädt. Dies ist in Abbildung 73 dargestellt.

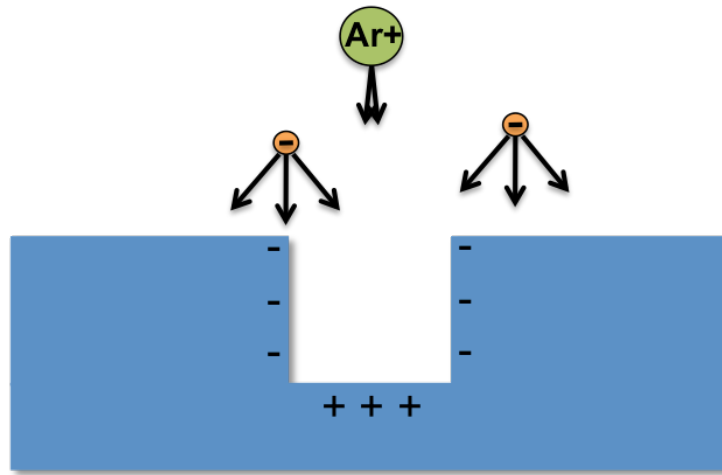


Abbildung 73: Differential charging. In obiger Abbildung ist der Effekt der differentiellen Aufladung dargestellt. Elektronen (orange) mit einer isotropen Winkelverteilung treffen sowohl die Oberfläche, als auch die Randbereiche des Grabens. Argonionen (grün) besitzen eine wesentlich anisotropere Winkelverteilung und treffen kaum auf die Grabenwände, sondern bevorzugt auf die Bodenfläche. Dies führt zu einer negativen Partialladung an den Wänden.

Verschiedene Gase bilden im Plasma unterschiedlich geladene Ionenspezies aus. Dies lässt sich in Kombination mit dem differentiellen Ladungseffekt ausnutzen, um höhere Aspektverhältnisse zu erzielen. Bei den hier vorliegenden Bedingungen findet eine Passivierung bevorzugt auf der Oberseite der Struktur und eine Ätzwirkung hauptsächlich zwischen den Strukturen statt (siehe Abbildung 74).

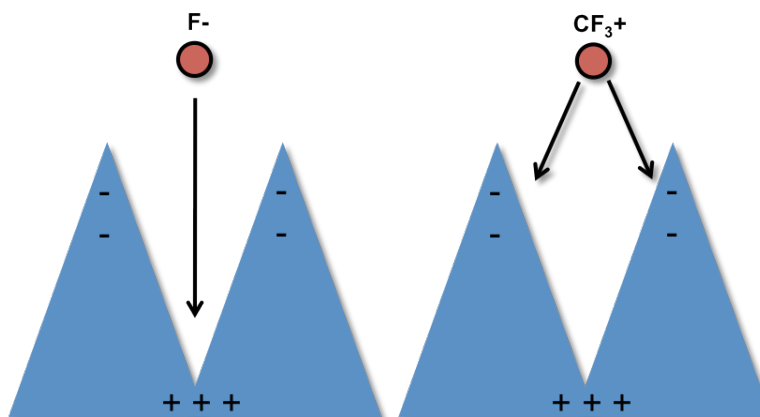


Abbildung 74: Präferentielles Passivieren und Ätzen. Hier ist schematisch dargestellt, wie sich durch den Effekt der differentiellen Ladung und mit Hilfe geeigneter Gase ein räumlich getrenntes Passivieren, bzw. Ätzen erreichen lässt. Die jeweiligen Ionen bewegen sich abhängig von ihrer Ladung bevorzugt zur negativ geladenen Spitze oder zum positiv geladenen Bereich zwischen den Strukturen. Dies führt zu einer verstärkten Passivierung an der Spitze der Struktur und zu einem verstärkten Ätzen in den Zwischenräumen.

Durch diesen Effekt lässt sich die größte Einschränkung bei der Herstellung von Mottenaugenstrukturen mittels einer Maske aus Goldnanopartikeln -das begrenzte Aspektverhältnis- umgehen. Jedoch ist auch die Wirksamkeit der Passivierungsschicht begrenzt. Die Passivierungsschicht wird wesentlich schneller geätzt als der Goldnanopartikel, d. h., ihre Selektivität ist geringer. Dadurch ist das maximal erreichbare Aspektverhältnis begrenzt, da die Passivierungsschicht ein Ätzen der Oberseite nicht völlig verhindert. Dennoch können durch entsprechend angepasste Passivierungs- / Ätzschritte und eine ausreichende Anzahl an Wiederholungen der beiden Schritte hohe Aspektverhältnisse erreicht werden. Die reduzierte Neigung zur Ausbildung eines Loches durch einen Passivierungsschritt und die Struktur der erzeugten MOES ist in Abbildung 75 gezeigt.

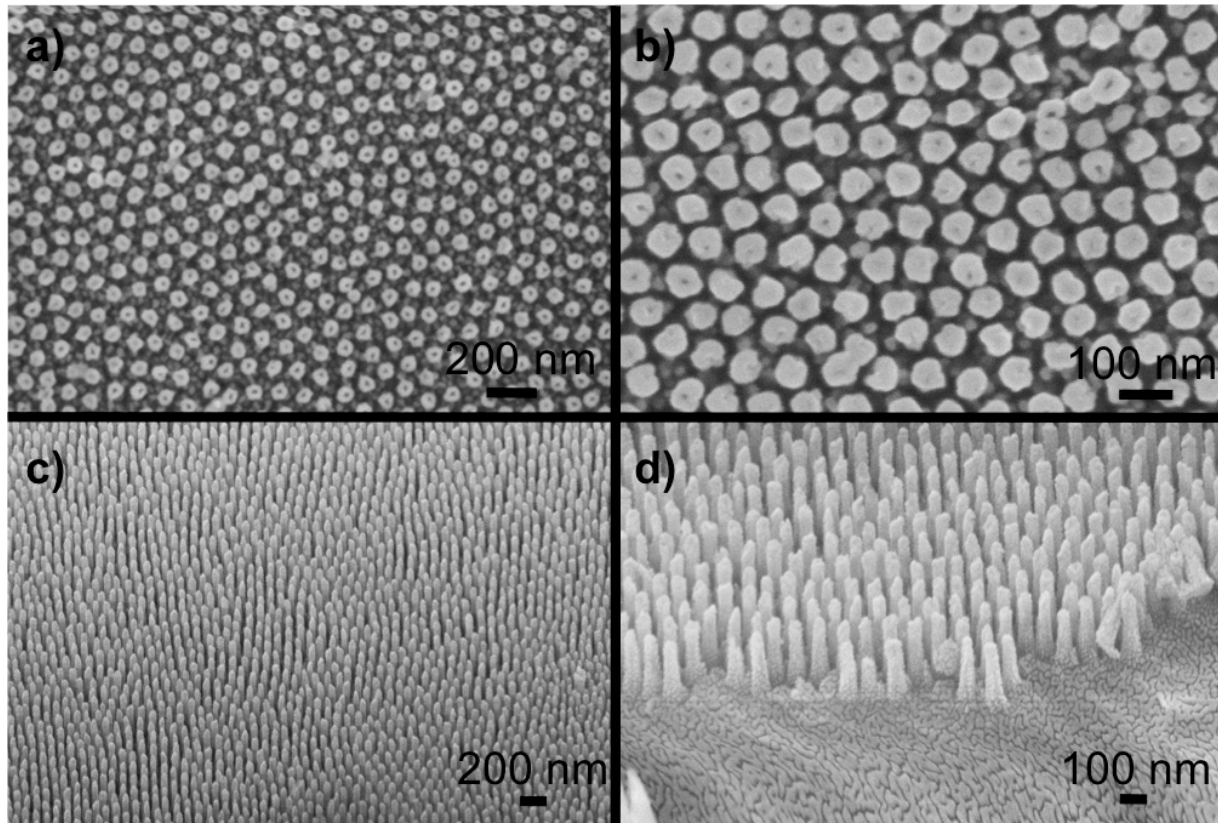


Abbildung 75: Mottenaugenstrukturen - Morphologie. Abbildung a) und b) zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von oben. Es wurden die Standardätzbedingungen für Quarzglas verwendet. In Bild a) betrug das Passivierungs-/Ätzverhältnis bei einer Ätzzeit von 60 s je Schritt 1:6. In Bild b) beträgt das Passivierungs-/Ätzverhältnis 1:5 bei einer Ätzzeit von 20 s je Schritt. Deutlich ist die geringere Lochbildung in Bild b) zu erkennen. Bild c) und d) sind elektronenmikroskopische Aufnahmen unter einem Winkel von 25°. In Bild d) wurde mit einem Diamantschreiber ein Kratzer auf dem Substrat erzeugt, um die Form der MOES besser zu zeigen.

Die Höhe der erzeugten Strukturen lässt sich zwischen 100 nm und 400 nm einstellen. Die Morphologie ändert sich hierbei allerdings (Abbildung 76).

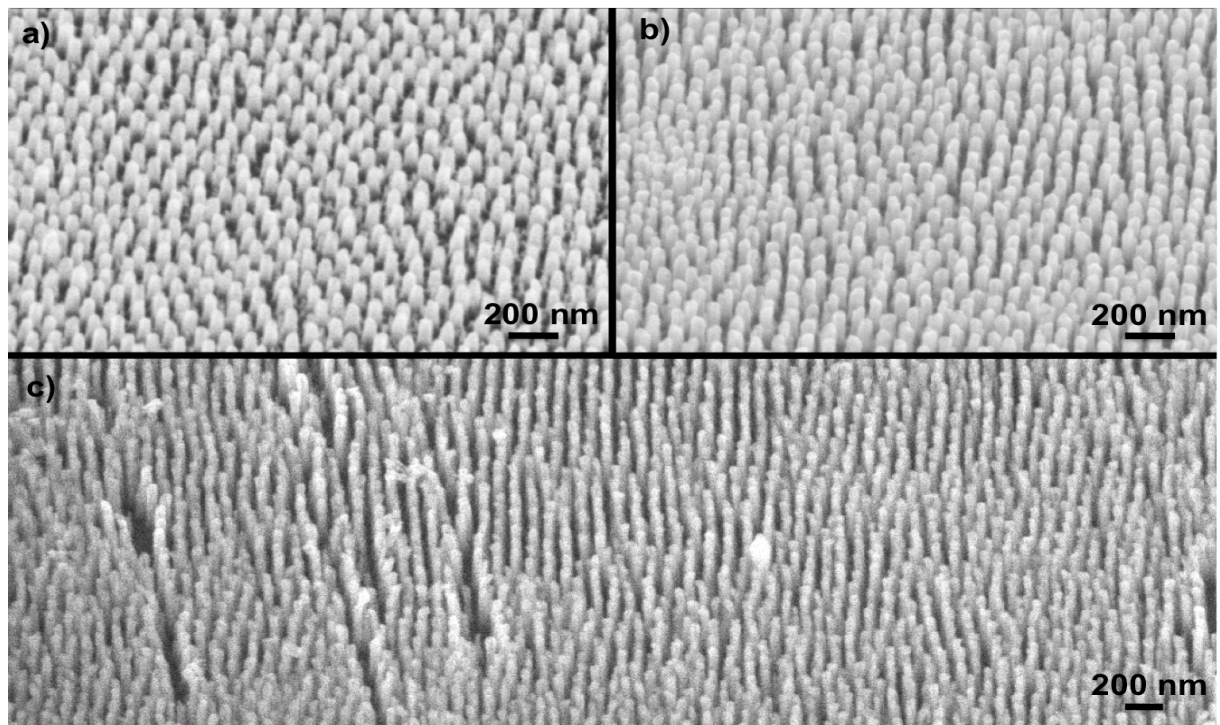


Abbildung 76: Mit unterschiedlichen Ätzzeiten hergestellte Mottenaugenstrukturen. In dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme sind Mottenaugenstrukturen mit verschiedenen Höhen unter einem Betrachtungswinkel von 45° gezeigt. Bild a) zeigt Strukturen mit einer Höhe von ungefähr 120 nm, Bild b) zeigt Strukturen mit einer Höhe von ca. 180 nm und Bild c) zeigt Strukturen von ca. 350 nm Höhe. Dabei wurde bei allen gezeigten Proben der Standardprozess für Quarzglas benutzt, lediglich die Anzahl der Passivierungs- / Ätzschritte wurde variiert. In Bild a) dauert der gesamte Prozess 240 s in Bild b) 344 s und in Bild c) 504 s. Der Verhältnis zwischen Ätzen und Passivieren beträgt 1:3. Ab einer bestimmten Prozesszeit ändert sich nicht mehr nur die Höhe der Strukturen, sondern auch die Morphologie der Säulen (Bild c).

5. Mottenaugenstrukturen

Eine einzelne Folge aus einem Ätz-, gefolgt von einem Passivierungsschritt dauert 80 s. Diese Abfolge wird wiederholt, bis die gewünschte Tiefe erreicht ist. Dabei verändert sich ab einer gewissen Höhe (> 300 nm) und Ätzzeit auch die Morphologie der Strukturen leicht. Die Höhe der Strukturen selbst wächst nicht linear mit der Anzahl der Ätzschritte. Die Form der Strukturen entspricht nicht völlig einer Säule. Vielmehr entspricht das Aussehen eher einem stumpfen Kegel mit abgeflachter Spitze.

Der Abstand zwischen den Strukturen entspricht dem Abstand der Goldnanopunktmaske: $85 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$. Der Durchmesser an der Unterseite und der Durchmesser an der Oberseite variieren je nach Ätztiefe leicht, aber für eine Strukturhöhe von $224 \text{ nm} \pm 22 \text{ nm}$ ergeben sich typischerweise für den Durchmesser an der Oberseite: $43 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ und an der Unterseite: $66 \pm 7 \text{ nm}$. Dies entspricht noch nicht der optimalen Form für Mottenaugen, einem kegelförmigen Profil wie es z.B. in Abbildung 58 gezeigt ist. Jedoch sind solche Strukturen für die schmalbandige Entspiegelung im UV-Bereich gut geeignet.

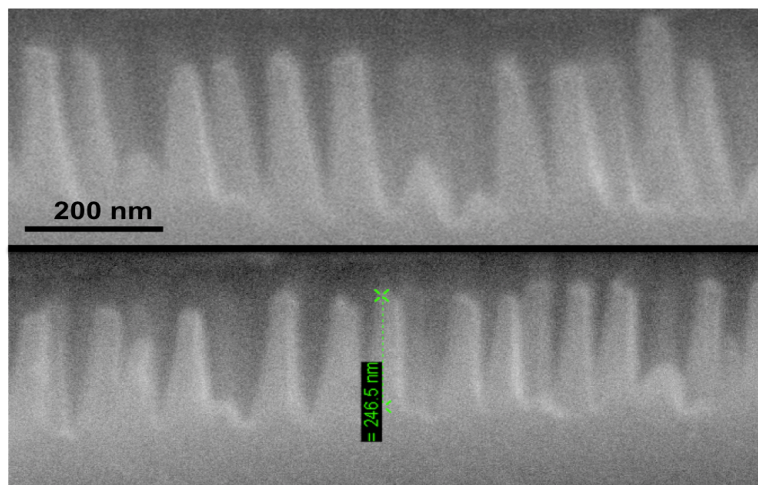


Abbildung 77: Mottenaugenstrukturen in der Seitenansicht. Auf dieser Elektronenmikroskopaufnahme sind Mottenaugen in der Seitenansicht zu sehen. Die Höhe der hier gezeigten Strukturen beträgt ca. 250 nm. Deutlich ist auch die nicht völlig säulenartige Struktur zu erkennen. Die Struktur hier entspricht eher einem Supergaussprofil.

5.3.2 Transmissionsmessungen

Im nachfolgenden Kapitel werden die optischen Eigenschaften der hergestellten Mottenaugenstrukturen besprochen. Säulenförmige Mottenaugenstrukturen führen zur Ausbildung von Transmissionsminima und Maxima wie in Kapitel 5.2 dargestellt wurde. Das Maximum verschiebt sich hierbei mit zunehmender Strukturhöhe hin zu längeren Wellenlängen, da der optische Weg des einfallenden Lichtes entsprechend zunimmt. Dies geschieht näherungsweise linear mit der Anzahl der Prozessschleifen (siehe Abbildung 78). Eine Schleife besteht aus einem Ätz- und einem Passivierungsschritt. Werden nicht ganzzahlige Prozessschleifen angegeben, so sind die Prozessschritte in der letzten Schleife entsprechend verkürzt.

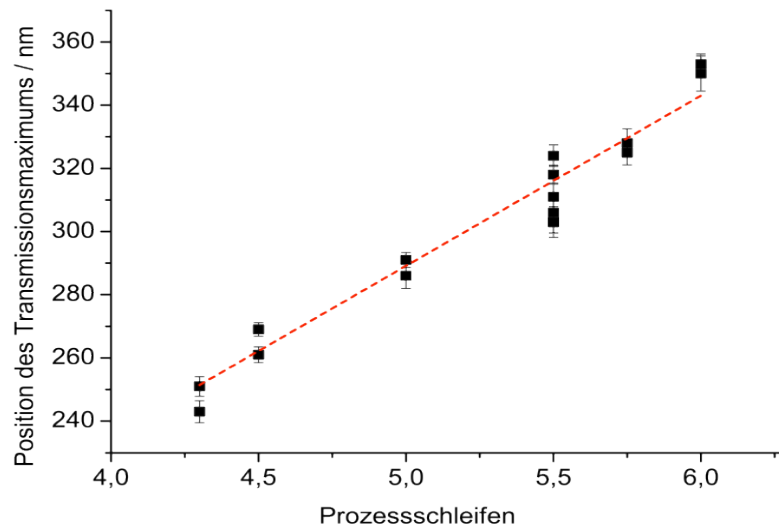


Abbildung 78: Position des Transmissionsmaximums in Abhängigkeit der Prozessdauer. Hier ist der näherungsweise lineare Zusammenhang zwischen Prozessdauer und Position des Transmissionsmaximums gezeigt.

Durch diesen linearen Zusammenhang ist es leicht möglich, die Position des Maximums auf die gewünschte Wellenlänge zu schieben. Dies ist in Abbildung 79 für zwei verschiedene, beidseitig mit säulenförmigen Mottenaugenstrukturen versehene, Substrate verdeutlicht. Die jeweils angestrebte Zielwellenlänge betrug 325 nm bzw. 248 nm und wurde relativ genau erreicht. In beiden Fällen ergibt sich eine Steigerung der Transmission von mehr als 6% gegenüber einem unbeschichteten Substrat. In Abbildung 80 ist neben der Transmission von säulenförmigen Mottenaugenstrukturen (optimiert für 325 nm) auch die Reflexion, sowie die Summe aus Reflexion und Transmission gezeigt. Wie sich schon anhand von Simulationen herausgestellt hat (Kapitel 5.2), steigt der Streuanteil bei kürzeren Wellenlänge aufgrund der Ausbildung neuer Ortsfrequenzen im Fourierraum stark an. Dies äußert sich in der Transmissionsmessung anhand einer Abnahme der Summe aus Transmission und Reflexion. Zu Vergleichszwecken ist außerdem noch ein Transmissionspektrum von unbehandeltem Quarzglas gezeigt. Hier ergibt sich vor allem im kürzerwelligen Teil des Spektrums eine deutliche Erhöhung der Transmission durch eine Strukturierung mit Mottenaugenstrukturen.

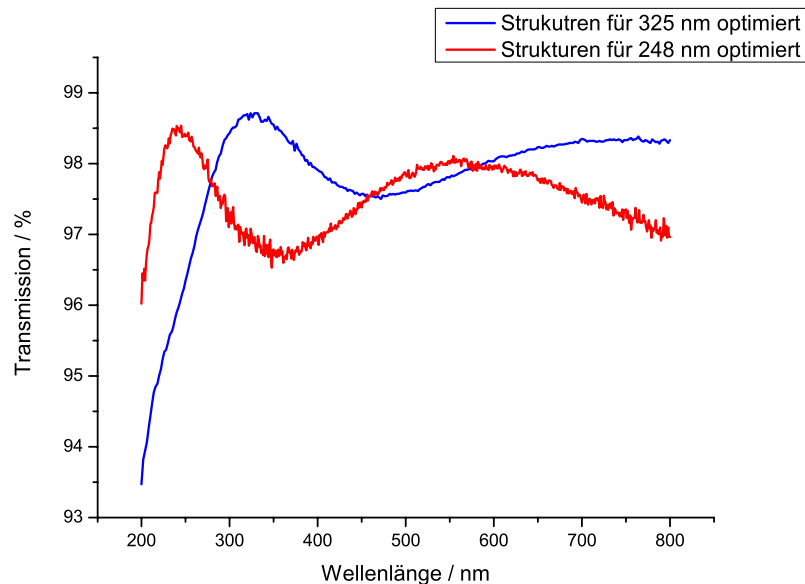


Abbildung 79: Mottenaugenstrukturen, optimiert für verschiedene Zielwellenlängen. Die blaue Linie zeigt säulenförmige Mottenaugenstrukturen, die für eine maximale Transmission bei 325 nm optimiert wurden, die rote Linie zeigt säulenförmige Strukturen, die für eine maximale Transmission bei 248 nm optimiert wurden. Dabei unterscheiden sich beide Mottenaugenstrukturen lediglich in der Strukturhöhe. Dies führt zu unterschiedlichen optischen Weglängen des einfallenden Lichtes und damit zur Ausbildung von Maxima und Minima (Kapitel 5.2).

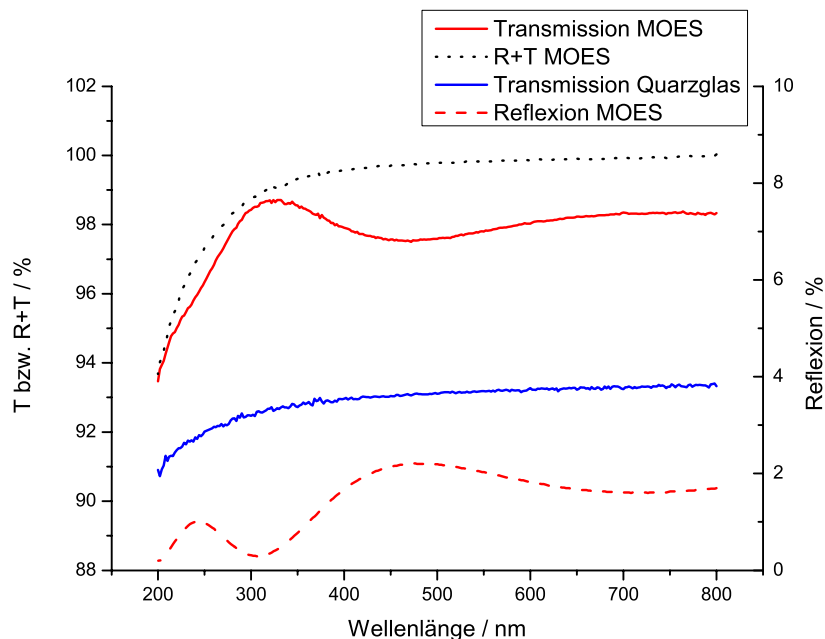


Abbildung 80: Transmission und Reflexion von Mottenaugenstrukturen. Die obige Messung zeigt das Transmissionsverhalten (rot) und Reflexionsverhalten (rot gestrichelt) von säulenförmigen Mottenaugenstrukturen unter einem Lichteinfall von 6° , die für eine Wellenlänge von 325 nm optimiert wurden (Messung erfolgte bei der Carl Zeiss AG). In blau ist das Transmissionsverhalten von einem unstrukturierten Quarzsubstrat unter einem Einfallswinkel von 0° gezeigt (Messung erfolgte am MPI MF). Die schwarz gestrichelte Linie zeigt die Summe aus Reflexion und Transmission. Wie nach den in Kapitel 5.2 durchgeführten Simulationen zu erwarten, steigt der Streuanteil aufgrund von statistischen Variationen in der Strukturhöhe und im Strukturabstand im kurzwelligen Bereich stark an.

Außerdem wurde auch die Auswirkung des Einfallswinkels auf die Transmissions-eigenschaften untersucht (Abbildung 81). Hierzu wurde ein Substrat beidseitig mit säulenförmigen Mottenaugenstrukturen (Zielwellenlänge: 325 nm) versehen und anschließend die Transmission unter verschiedenen Einfallswinkeln vermessen. Dabei bestätigte sich die geringe Abhängigkeit der optischen Wirkung vom Einfallswinkel. Die Messung erfolgte bei

der Carl Zeiss AG mittels eines mit einer Integrationskugel ausgestatteten Lambda 900 Spektrometers (Perkin Elmer, Rodgau).

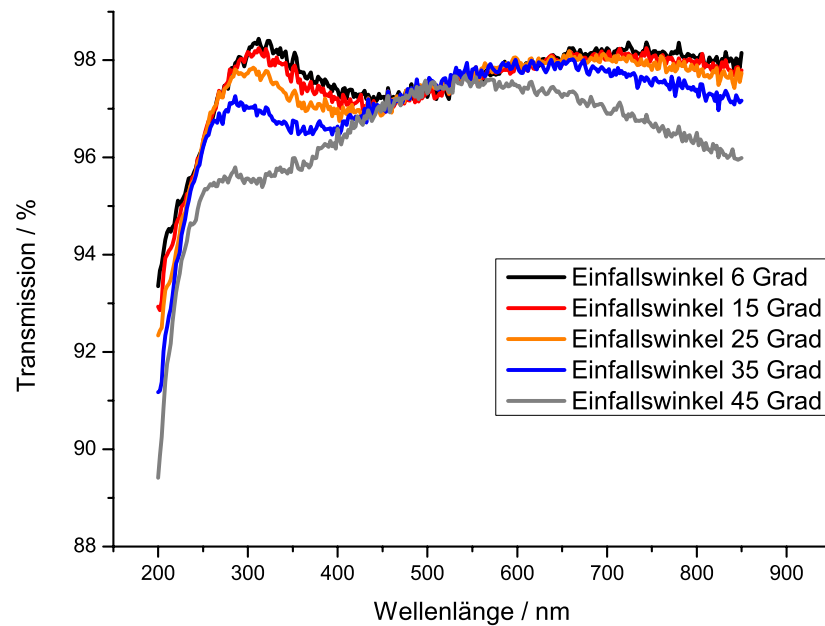


Abbildung 81: Transmission unter verschiedenen Einfallswinkeln. Hier ist die Winkelabhängigkeit der Transmission von Mottenaugenstrukturen gezeigt.

5.3.3 Anwendung auf Linsen

Die ältesten und wohl auch immer noch am häufigsten verwendeten Elemente in der Optik sind Linsen. Dabei existiert eine große Anzahl an unterschiedlichen Bauformen. Je nach Anwendungszweck werden sphärische, zylindrische oder asphärische Formen verwendet. Der Schliff, welcher der Linse ihre Funktion als lichtbrechendes Element verleiht, kann auf beiden Seiten konkav (bi-konkav), auf beiden Seiten konvex (bi-konvex), nur auf einer Seite konvex/konkav (plano-konvex/konkav), oder in zahlreichen Zwischenformen vorliegen. Konventionelle Antireflexschichten sind winkelabhängig, da sich der optische Weg abhängig vom Einfallswinkel ändert. Daher ist ihre Wirkung bei Linsen eingeschränkt. Mottenaugenstrukturen eignen sich für diese Anwendung aufgrund ihrer geringeren Winkelabhängigkeit besser.

Für die Erzeugung von Mottenaugenstrukturen muss das Substrat zuerst mit einer Maske versehen werden. Um ein Substrat mittels BCML mit quasi-hexagonal geordneten Goldnanopartikeln zu versehen, existieren zwei Möglichkeiten: *Tauchbeschichtung* und *Schleuderbeschichtung*.

Bei der *Tauchbeschichtung* wird das Substrat in eine mizellare Lösung getaucht und anschließend wieder herausgezogen. Diese Methode hat den Nachteil, dass sich eine Abtropfkante ausbildet, wenn das Substrat aus der Lösung herausgezogen wird. Die am unteren Ende des Substrates befindliche Kante ist nicht mit einer mizellaren Monolage, wie der Rest des Substrates, sondern mit einer Multilage bedeckt. Dadurch ist die Erzeugung definierter Mottenaugenstrukturen im Bereich der Abtropfkante unmöglich. Da diese im Normalfall einige Millimeter misst, wäre dieser Bereich der Linse nach der Strukturierung unbrauchbar. Somit ist die Tauchbeschichtung keine geeignete Methode für Substrate, die homogen über ihre gesamten Oberfläche mit Mottenaugenstrukturen versehen werden sollen.

Bei der *Schleuderbeschichtung* wird eine geringe Menge einer mizellaren Lösung auf ein schnell drehendes Substrat aufgebracht. Hiermit lassen sich Substrate homogen beschichten. Dabei entstehen keinerlei Abtropfkanten, so dass das Substrat vollständig bedeckt werden kann. Um eine möglichst gleichmäßige Beschichtung zu erreichen, ist es allerdings nötig exakt den obersten Punkt der Linse bei der Aufbringung der mizellaren Goldlösung zu treffen. Abbildung 82 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die mizellare Goldlösung muss außerdem auf das bereits drehende Substrat aufgebracht werden, um eine Multilagenbildung zu verhindern. Auch ist es zwingend notwendig, einen homogenen und konstanten Lösungsmittelstrahl zur Aufbringung zu verwenden, um lokale Fehlstellenbildung zu vermeiden.

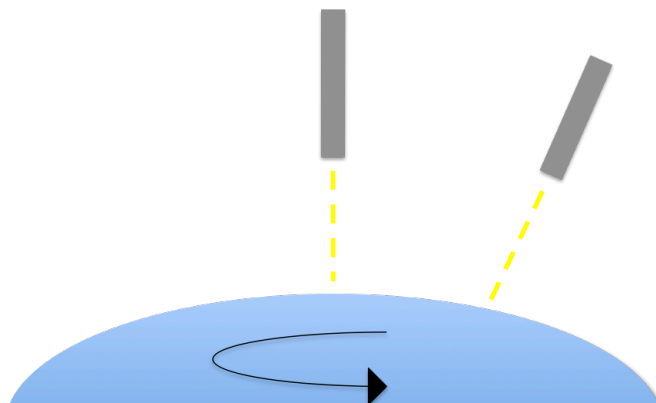


Abbildung 82: Einspritzposition beim Schleuderbeschichten. Auf obiger Abbildung sind schematisch verschiedene Einspritzpositionen beim Schleuderbeschichten dargestellt. Im Falle einer senkrechten Einspritzung direkt über dem Mittelpunkt der Linse ist eine homogene Bedeckung erreichbar. Im Falle einer Einspritzung, die nicht mehr die optische Achse trifft, ist eine homogene Bedeckung vor allem am höchsten Punkt kaum mehr möglich.

In Abbildung 83 ist anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen an verschiedenen Positionen auf der Linse dargestellt, dass eine homogene Bedeckung der gesamten Linsenoberfläche in der Tat möglich ist. Die für die Schleuderbeschichtung benutzten Parameter sind in Kapitel 5.6 aufgeführt.

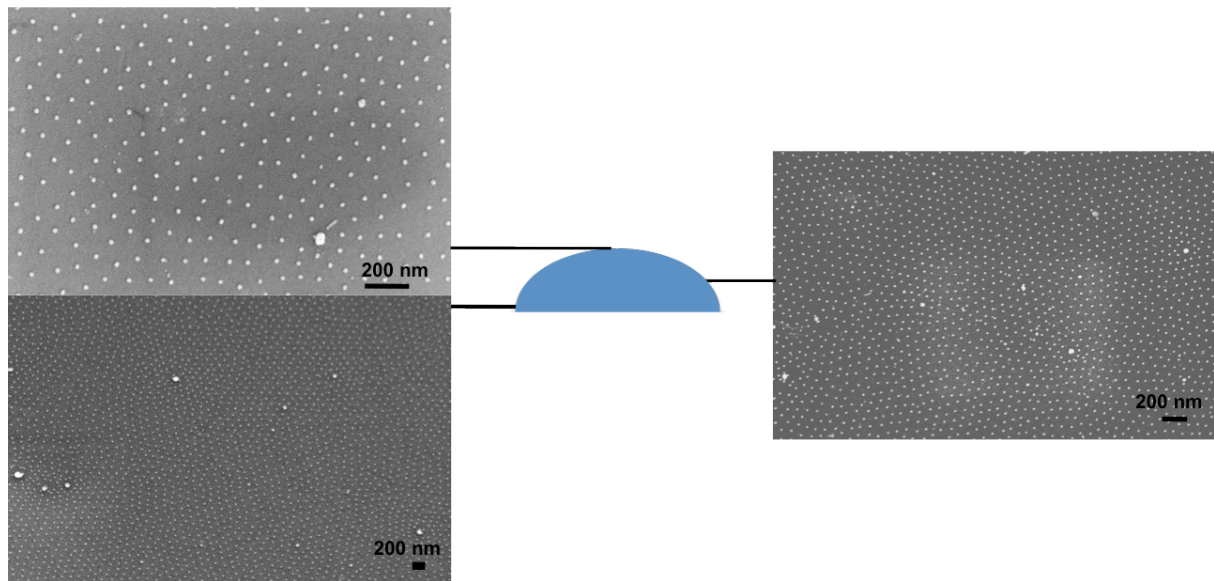


Abbildung 83: Homogene Bedeckung der Linsenoberfläche mit Goldnanopartikeln durch Schleuderbeschichtung. Auf obigem Bild sind drei elektronenmikroskopische Aufnahmen an verschiedenen Stellen einer Linse gezeigt. Die Position der Aufnahme ist auf der in der Mitte der Abbildung schematisch eingezeichneten Linse markiert. Deutlich ist zu erkennen, dass die Linse an allen drei gezeigten Positionen mit einer Maske aus Goldnanopartikeln versehen wurde.

Eine weitere Fragestellung, die sich bei der Fabrikation von Mottenaugenstrukturen auf einer Linsengeometrie ergibt, ist die Haftung der als Maske fungierenden Goldnanopartikel. Da das Substrat aus Quarzglas ein Dielektrikum ist, ändert sich je nach Position auf der Linse auch die Richtung des elektrischen Feldvektors. Dadurch verändert sich auch der mittlere Winkel, unter dem die Ionen auf die Goldnanopartikel auftreffen und damit auch die resultierende mechanische Belastung. Der Extremfall tritt an einer nahezu senkrechten Kante auf, bei welcher die auftreffenden Ionen nicht mehr senkrecht zur Substratoberfläche aufschlagen, sondern nahezu parallel.

Da die Anzahl der zur Verfügung stehenden Testlinsen limitiert war, wurden um die prinzipielle Eignung des Verfahrens zu überprüfen, erste Versuche an Bor-Kronglaslinsen (BK7, sphärisch, $D=25$ mm, $f=25,4$ mm, Thorlabs, München.) vorgenommen, die in ihrem Krümmungsradius den späteren Linsen gut entsprachen. Zuerst musste hierzu ein Ätzprozess für BK7-Glas entwickelt werden. BK7-Glas besteht lediglich zu ca. 70% aus Quarz. Den restlichen Anteil machen Fremdverbindungen wie Natriumoxid oder Kaliumoxid aus [208]. Dies führt, vor allem im Hinblick auf die Anisotropie des Prozesses, zu einem anderen Ätzverhalten als bei Quarzglas. Um dennoch Mottenaugenstrukturen ätzen zu können, muss der Ätzprozess angepasst werden.

Hierzu wird ein einzelner Ätzschritt ohne Passivierung verwendet. In diesem wird allerdings eine SF_6 / O_2 / Argon Plasmachemie verwendet, so dass der ätzende Schritt auch einen passivierenden Anteil enthält. Weiterhin muss die Biasspannung durch eine Herabsetzung der RF-Leistung verringert werden, um ein zu frühes Ablösen der Goldmaske zu verhindern. Um eine ausreichende Ätzrate zu gewährleisten, wird zusätzlich die ICP-Leistung und damit die Plasmadichte erhöht.

Unter diesen Bedingungen ist das Erzeugen von Mottenaugenstrukturen auf Bor-Kronglaslinsen möglich, ohne dass sich die Maske aus Goldnanopartikeln ablöst. Dies ist auch in Abbildung 84 gezeigt. Stellvertretend ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme an der Oberseite einer Linse und eine am Rand der Linse gemacht worden. Dabei ist auch zu

erkennen, dass sich die hier verwendete Linse komplett bis auf einen Abstand von ca. 5 μm zum Rand strukturieren lässt.

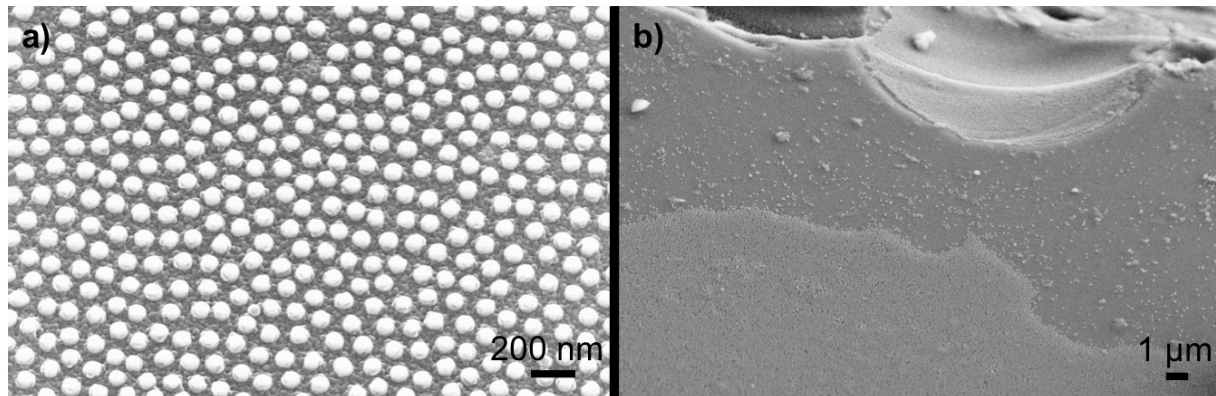


Abbildung 84: Mottenaugenstrukturen auf einer BK7-Linse. Auf obiger Abbildung sind zwei elektronenmikroskopische Aufnahmen zu sehen. Abbildung a) zeigt Mottenaugenstrukturen auf dem höchsten Punkt der Linse. Abbildung b) zeigt in einer Übersichtsaufnahme Mottenaugenstrukturen am Rand der Linse. Eine Erzeugung von Mottenaugenstrukturen ist bis zu einer Entfernung von etwa 10 μm zum Rand möglich.

Der an Bor-Kronglas erprobte Prozess wurde nun auf Linsen aus Quarzglas übertragen. Die Parameter für die Schleuderbeschichtung wurden beibehalten. Zum reaktiven Ionenätzen wurde der Prozess zur Herstellung säulenförmiger Mottenaugenstrukturen, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, verwendet. Dabei ist es notwendig, die Anzahl der Ätzschritte anzupassen, da sich die Ätzgeschwindigkeit mit zunehmender Dicke des Substrates verringert. Die verwendeten, plano-konvexen Quarzglaslinsen (Edmund Optics, Karlsruhe) besitzen einen Durchmesser von 25 mm und eine Brennweite von 38 mm. In Abbildung 85 sind Mottenaugenstrukturen auf einer Quarzlinse gezeigt. Dabei wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen an den selben Positionen wie in Abbildung 83 gemacht. Die Morphologie der erzeugten Mottenaugenstrukturen ist dabei an allen Positionen vergleichsweise ähnlich. Dies bestätigt sich auch in ortsabhängigen Transmissionsmessungen, wie später gezeigt wird.

Bei der Strukturierung von optischen Elementen ist es wichtig, dass die ursprüngliche Funktion des Elements nicht beeinträchtigt wird. Bei einer Linse dürfen also die Abbildungseigenschaften nicht verändert werden. Dies wäre zum Beispiel dann der Fall, wenn der Krümmungsradius der Linse lokal oder auch global durch den Ätzprozess verändert wird. Um dies auszuschließen, wurde eine sogenannte Passemessung durchgeführt, bei der die Linsengeometrie vor und nach dem Ätzen verglichen wird. Hierfür wurde eine Wellenfrontvermessung des durch die Linse propagierenden Lichtes vorgenommen. Die Messung erfolgte an einer eigens dafür entwickelten Messapparatur der Carl Zeiss Jena AG, die einen HeNe – Rotlichtlaser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm verwendet. Hierbei stellt sich heraus, dass die Linsengeometrie nicht signifikant verändert wird. Die quadratische Rauheit und die Rautiefe nehmen lediglich leicht zu. Abbildung 86 zeigt exemplarisch die Ergebnisse einer solchen Linsenvermessung.

Um die optischen Eigenschaften der Linse so wenig wie möglich zu beeinträchtigen, ist es nötig, Fehler in der Mottenaugenstruktur weitestgehend zu verhindern. Dazu ist in erster Linie ein optimierter Schleuderbeschichtungsprozess nötig. Hiermit ist es auch möglich, eine Linse größtenteils defektfrei zu beschichten. Für eine optimale Strukturierung wäre eine komplett im Reinraum ablaufende Prozesskette nötig. Dies geschah hier aufgrund örtlicher Begebenheiten nicht, so dass verbleibende Defekte hauptsächlich von Verunreinigungen durch Staubpartikel herrühren. Größere Defekte äußern sich allerdings bereits bei der Betrachtung mit dem bloßen Auge.

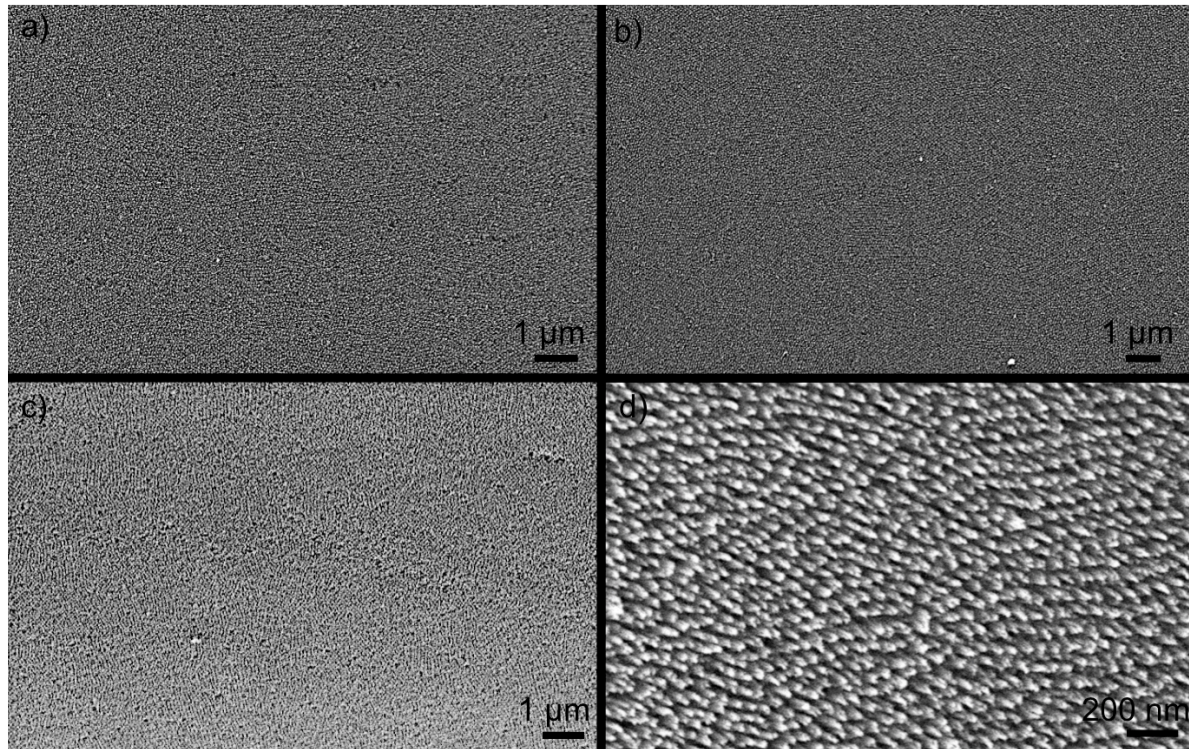


Abbildung 85: Strukturierte Quarzlinse. Hier sind 4 elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Quarzlinse gezeigt. Abbildung a) entstand auf der Oberseite, Aufnahme b) ca. auf der halben Höhe und c) ca. 750 µm oberhalb des Randes. Auf allen Aufnahmen ist die großflächige und homogene Bedeckung mit Mottenaugenstrukturen zu sehen. Aufnahme d) zeigt eine Detailaufnahme von Strukturen in der Nähe des höchsten Punktes unter einem Winkel von 20°. Dabei bleibt die Morphologie der Strukturen in allen hier gezeigten Positionen in etwa gleich. Alle Strukturen wurden mit dem Prozess für säulenförmige Strukturen nach Kapitel 5.3 hergestellt. Aufgrund der größeren Höhe der Linse wird die Ätzrate herabgesetzt und es wurden zur Erzeugung von ca. 180 nm hohen Strukturen 8 Prozessschritt wiederholungen benutzt.

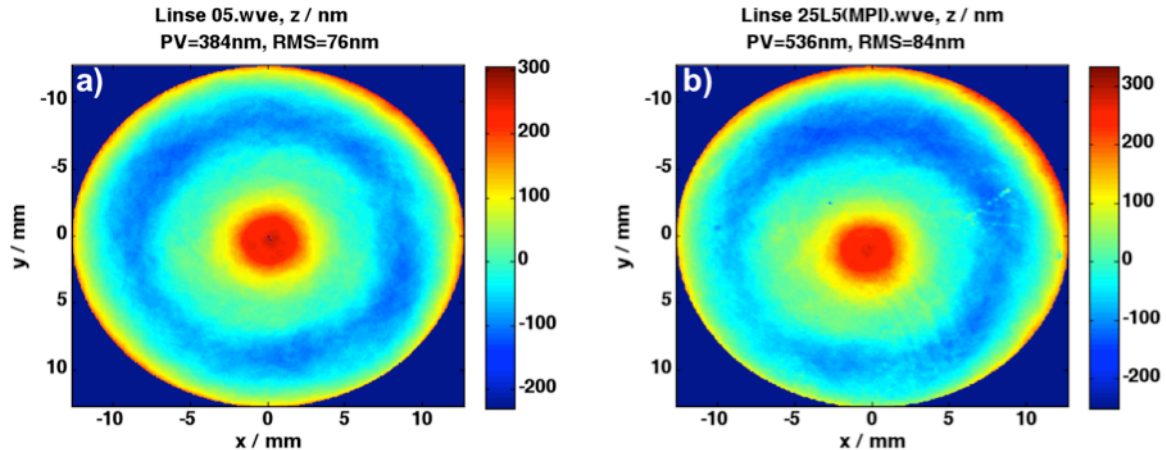


Abbildung 86: Passemessung. Auf obiger Abbildung ist die Wellenfrontvermessung einer optischen Linse (eine sog. Passemessung) gezeigt. Abbildung a) zeigt eine Linse vor dem Strukturierungsprozess mit Mottenaugenstrukturen, Abbildung b) zeigt eine Linse nach dem Strukturierungsprozess. Wie deutlich zu sehen ist, ändert sich die Geometrie der Linse nicht signifikant. Lediglich die quadratische Rauheit (RMS) und die Rautiefe (PV) nehmen leicht zu. Dies ist aber für die Abbildungseigenschaften der Linse unkritisch.

In Abbildung 87 ist der optische Eindruck einer mit Mottenaugenstrukturen versehenen Linse unter intensiver Beleuchtung gezeigt. Es sind keine auf Schmutzeffekte oder ähnliches zurückzuführenden Inhomogenitäten zu erkennen.

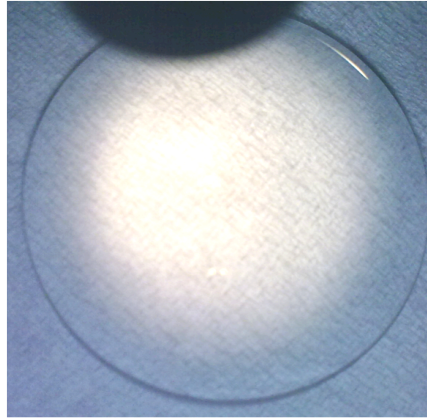


Abbildung 87: Linse unter starker Beleuchtung. Auf obigem Bild ist eine Photoaufnahme einer Linse unter sehr heller Beleuchtung durch eine Glasfaserlampe zu sehen. Mit dem bloßen Auge sind keine Defekte zu erkennen.

5.3.4 Transmissionsmessungen

Im nachfolgenden Kapitel werden die optischen Eigenschaften von Mottenaugenstrukturen auf Linsen näher untersucht. Eine Linse ist ein strahlformendes Element, deshalb sind Absolutwertmessungen der Transmission mit einem hohen Aufwand verbunden. Eine Vergleichsmessung zwischen zwei Linsen lässt sich jedoch relativ einfach realisieren. Die Vermessung der relativen Transmission unterschiedlicher Linsen wurde an einem optischen Aufbau vorgenommen, der aus einer Lichtquelle mit einem Kollimator und einem Monochromator bestand, deren Strahlengang durch eine Blende genau auf den Durchmesser der Linsen abgestimmt wurde. Durch eine mechanische Einrichtung wurde dann jeweils abwechselnd eine unbehandelte Linse und eine mit Mottenaugen bzw. einer klassischen Antireflexbeschichtung versehene Linse in den Strahlengang gebracht. Die Intensität des transmittierten Lichtes wurde im Brennpunkt der Linsen ermittelt und der Koeffizient der Intensitäten zwischen behandelten bzw. unbehandelten Linsen gebildet. Die so erhaltenen Messwerte sind in Abbildung 88 gezeigt. Hier wurden säulenförmige Mottenaugenstrukturen, die für unterschiedliche Wellenlängen optimiert waren, mit einer klassischen Antireflexbeschichtung (AR-Beschichtung für Linsen, Zusatz -UV: 290 nm - 370nm. Thorlabs, München.) verglichen. Dabei wurden Quarzglaslinsen (Quarzglaslinse, plan-konvex LA4052. Thorlabs, München.) mit einem Durchmesser von 1“ und einer Brennweite von $f=35\text{mm}$ verwendet. Die Linsen wurden einseitig auf der Oberseite strukturiert. Die für eine Wellenlänge von 193 nm optimierte Linse wurde tauchbeschichtet, die für eine Wellenlänge von 325 nm optimierte Linse wurde mit einem Schleuderbeschichtungsprozess mit manueller Einspritzung behandelt.

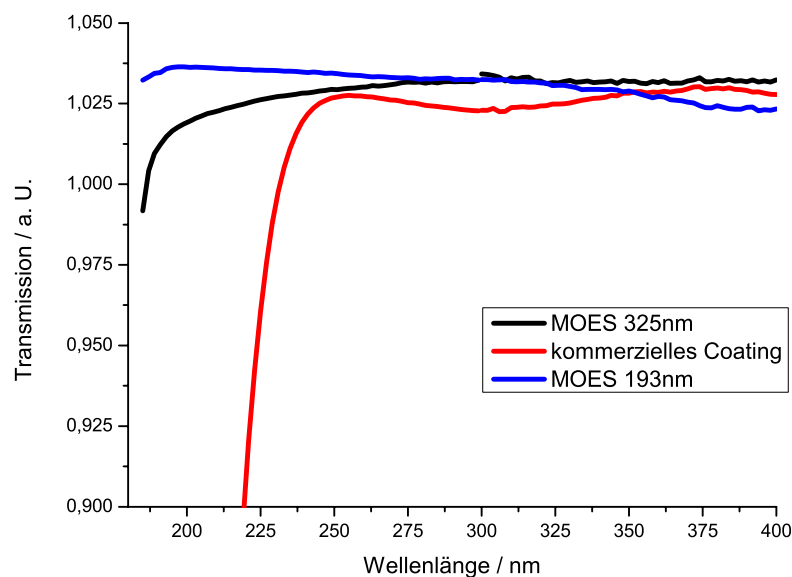


Abbildung 88: Transmissionsmessung verschiedener Linsen mit unterschiedlicher Beschichtung. In dieser Abbildung wird das Transmissionsverhalten von Linsen mit klassischer Antireflexbeschichtung (genauere Angaben siehe Text) mit Linsen verglichen, die mit Mottenaugenstrukturen versehen waren. Aufgetragen ist jeweils der Quotient aus der Messung der strukturierten Linse und einer unstrukturierten Referenzlinse. Ein Wert von 1,0 entspricht also der Transmission der Referenzlinse. Die Mottenaugenstrukturen sind nur auf der gekrümmten Fläche der Linse aufgebracht, die klassische Antireflexbeschichtung hingegen auf allen Seiten der Linse. Zu Vergleichszwecken wurde die klassische Beschichtung ebenfalls auf die Wirksamkeit einer einseitigen Beschichtung umgerechnet. Deutlich ist hier das starke Interferenzmuster einer klassischen Antireflexbeschichtung zu sehen. Die Interferenz ist im Falle von MOES auf Linsen weniger stark ausgeprägt. Der Grund hierfür ist der unterschiedliche Einfallswinkel, abhängig von der Linsenposition. Dieser verbreitert den effektiven Brechungsindex der MOES und führt zu einer Abschwächung des Interferenzeffekts. Der Zielwellenlängenbereich der MOES wurde sehr genau getroffen und die Transmissionserhöhung ist für beide Mottenaugenstrukturen höher als im Falle der klassischen Beschichtung.

Außerdem wurde die optische Wirkung orts aufgelöst vermessen. Hierzu wurde ein spektrometrischer Aufbau der Carl Zeiss Jena AG, verwendet. Die Resultate für eine Quarzlinse (Edmund optics, Karlsruhe. PCX Lens, 25mm D x 38mm FL, Uncoated NT67-094), die mit Mottenaugenstrukturen optimiert für eine Zielwellenlänge von 325 nm versehen wurde, sind in Abbildung 89 und Abbildung 90 gezeigt.

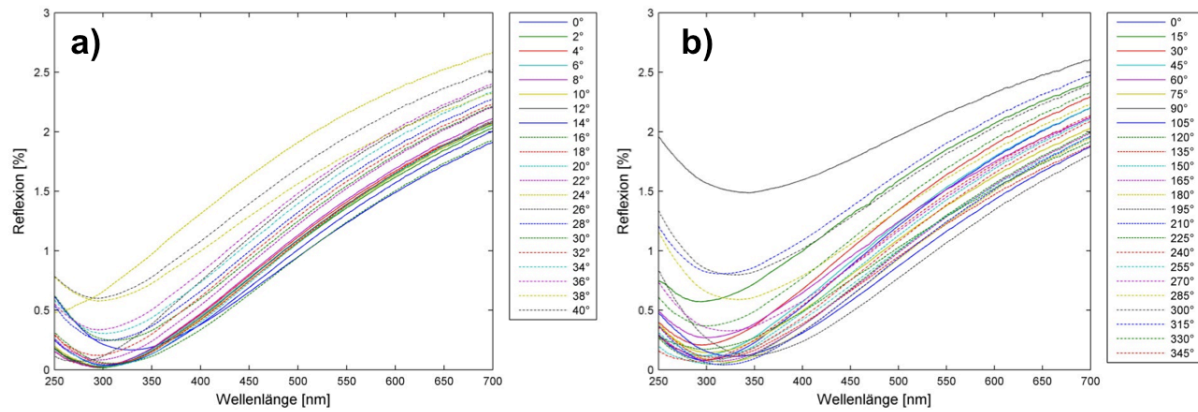


Abbildung 89: Ortsaufgelöste Transmissionsmessung einer Linse. In Abbildung a) ist die Reflexion einer Linse bei variierendem Azimutwinkel über das Spektrum aufgetragen. In Abbildung b) ist die Reflexion über das Spektrum bei variierendem Polarwinkel und einem Azimutwinkel von 29° aufgetragen. Das Reflexverhalten bis zu relativ großen Winkeln stabil. Abweichungen sind hauptsächlich auf Verunreinigungen oder Fehlstellen während des Produktionsprozesses zurückzuführen.

Obige Messungen zeigen aufgrund zum Teil großer Unterschiede bei verschiedenen Winkeln, dass die Linsen nicht völlig homogen in ihrer Wirkung sind. Dies wird in Abbildung 90 durch eine andere Auftragung verdeutlicht. Dabei wird das Verhalten bei einer einzelnen Wellenlänge (300 nm) über den gesamten Polarwinkelbereich bei einem feststehendem Azimutwinkel von 29° gezeigt. Eine perfekt homogene Wirkung würde in dieser Auftragung in einem Kreis resultieren. In Abbildung 90 sind aber deutlich einige starke Abweichungen zu erkennen. Mit zunehmender Wellenlänge wird die Abweichung allerdings geringer, was auf relativ kleine Fehlstellen bzw. Verunreinigungen hinweist.

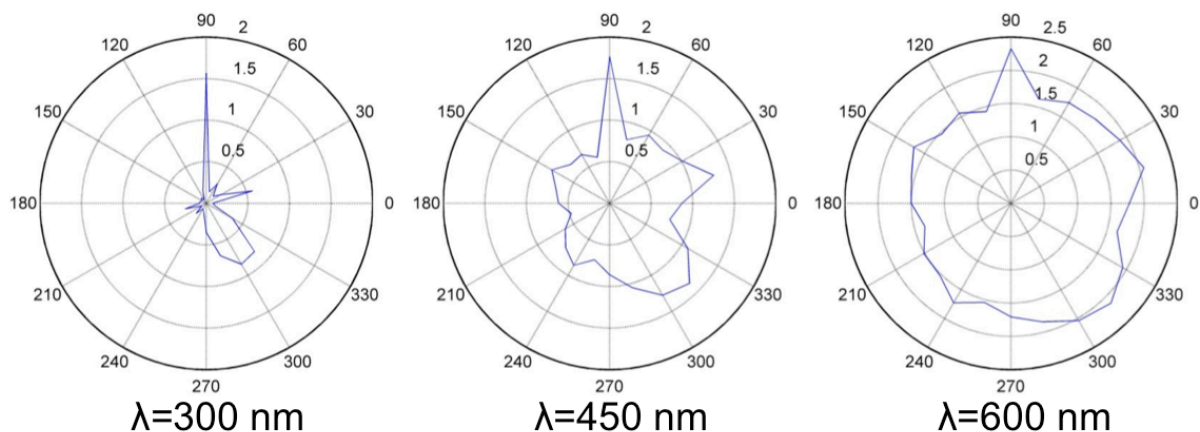


Abbildung 90: Reflexionsverhalten von Linsen in Abhängigkeit vom Polarwinkel. Hier ist gezeigt, wie sich die Reflexion einer Linse mit Mottenaugenstrukturen bei fester Wellenlänge und einem Azimutwinkel von 29° über den gesamten Polarwinkelbereich verhält. Bei einer Wellenlänge von 300 nm erkennt man deutlich den sehr geringen Restreflex von $<0,025$, jedoch sind in einigen Richtungen deutliche Abweichungen zu erkennen. Die Transmission wird aber bei zunehmender Wellenlänge wieder homogener. Dies spricht für eine relativ geringe Ausdehnung, der für die Abweichungen verantwortlichen Fehlstellen.

5.3.5 Anwendung auf Gittern

Moderne optische Elemente besitzen nicht nur wie klassische Linsen eine makroskopische Formgebung, sondern werden mehr und mehr auch auf der Mikroebene strukturiert. Zu nennen wären hier zum Beispiel Mikrolinsenarrays, Gaussdiffusoren und computergenerierte Hologramme (Abbildung 91).

Solche Elemente sind aufgrund ihrer Topographie nur schwer mit einer dünnen, homogenen Schicht zu versehen. Dies macht auch die Applizierung klassischer Entspiegelungsschichten schwierig. Um solche Elemente mit Mottenaugenstrukturen versehen zu können, ist zu klären, welchen Einfluss die Substratgeometrie auf die Bedeckung mit Goldnanopartikeln und den Ätzprozess hat.

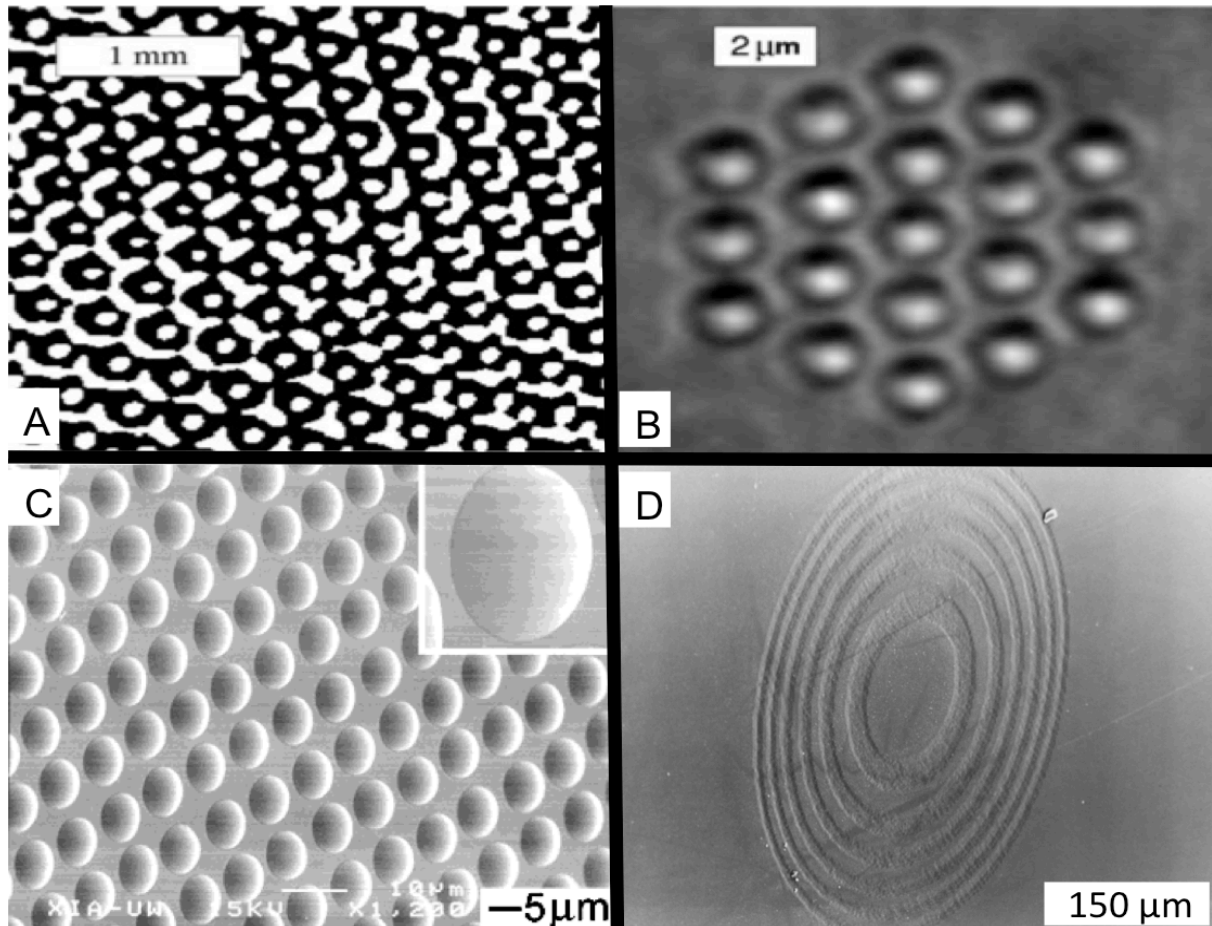


Abbildung 91: verschiedene Mikrooptiken. Hier sind einige mikrooptische Elemente gezeigt. A) zeigt ein holographisches Gitter, das für optische Pinzetten benutzt wird. Die Strukturen in Abbildung A) modulieren einen Laserstrahl in einer Weise, dass die in Abbildung B) dargestellten, in Wasser schwebenden, Silicasphären in einem rautenförmigen Muster angeordnet werden. Abbildung C) zeigt ein typisches Mikrolinsenarray und Abbildung D) zeigt eine Fresnellinse im Mikrometermaßstab. Abbildung A) und B) stammen aus [228], C) wurde aus [226] entnommen und D) stammt aus [218].

Als einfaches Modellsystem zur Erzeugung von Mottenaugenstrukturen auf mikrostrukturierten Substraten dienten binäre Gitter mit verschiedenen Gitterkonstanten, die von der Friedrich Schiller Universität Jena zur Verfügung gestellt wurden. Als Methode zur Bedeckung der Substrate mit einer Goldnanopartikelmaske wurde hierfür die Tauchbeschichtung gewählt. Bei den verwendeten Gitterstrukturen liegen parallele Stege, bzw. Gräben vor, so dass sich zwei mögliche Eintauchrichtungen ergeben. Einerseits parallel zur Stegrichtung, andererseits senkrecht zur Stegrichtung. Vor allem bei kleinen Gitterkonstanten zeigt sich, dass die Eintauchrichtung parallel zur Stegrichtung vorzuziehen ist, da hierbei, wie in Abbildung 92 gezeigt, eine homogenere Bedeckung stattfindet.

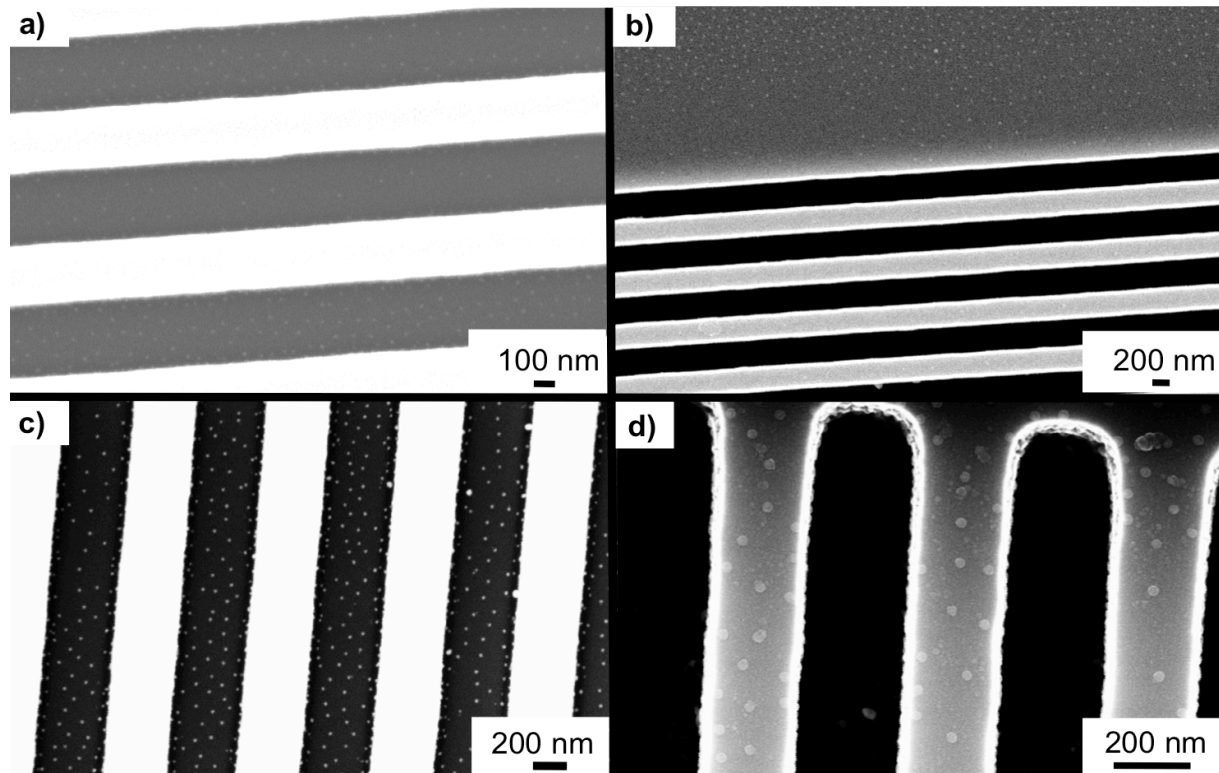


Abbildung 92: Unterschiedlich beschichtete binäre Gitter. Hier sind vier elektronenmikroskopische Aufnahmen von binären Gittern mit einer Gitterperiode von 500 nm und einer Steghöhe von 850 nm gezeigt. Die Substrate in Aufnahme a) und b) wurden mit einer Tauchrichtung senkrecht zur Stegrichtung eingetaucht. Wie sich zeigt, erfolgt die Bedeckung mit Goldnanopartikeln in den Gräben nur sehr inhomogen und auf den Stegen überhaupt nicht. Abbildung c) und d) zeigen die Ergebnisse nach einer Tauchbeschichtung, bei der das Eintauchen parallel zur Stegrichtung erfolgte. Hier ergibt sich eine wesentlich homogenere Bedeckung der Gräben und auch die Stegobenseite ist zumindest teilweise mit Goldnanopartikeln bedeckt. In allen Fällen wurde die gleiche, konstante Tauchgeschwindigkeit von 12 mm / min verwendet.

Aufgrund der besseren Ergebnisse wurden nachfolgend alle Substrate parallel zur Stegrichtung eingetaucht. Um den Einfluss der Gitterkonstante auf die Maskierung mit einer Goldnanopartikelmaske zu untersuchen, wurden Gitterstrukturen mit einer Gitterkonstante von 0,5 μm , 1 μm , 5 μm , 10 μm und 20 μm bearbeitet. Dabei ist eine großflächige, homogene Bedeckung mit Goldnanopartikeln für Gitterkonstanten zwischen 1 μm und 20 μm möglich. Allerdings treten in der Nähe der Stegkanten Randeffekte auf, die sich unter anderem durch Multilagenbildung oder einen Abriss des Flüssigkeitsfilmes äußern.

Weiterhin wurden die mit einer Goldnanopartikelmaske versehenen binären Gitter auch geätzt, um zu zeigen, welchen Einfluss die Substrattopographie auf das Ätzverhalten hat. In Abbildung 93 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Ergebnisse anhand einer Gitterperiode von 500 nm gezeigt. Für die Fabrikation der Mottenaugen wurde der in Kapitel 5.6 beschriebene Ätzprozess für Säulenstrukturen mit einer Prozesszeit von insgesamt 360 s verwendet. Randeffekte bei der Beschichtung sind in Abbildung 94 gezeigt.

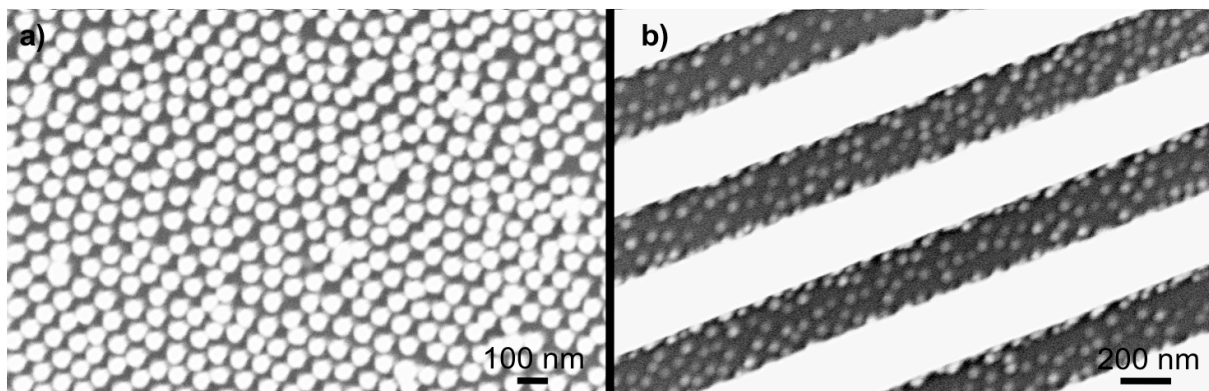


Abbildung 93: Mottenaugenstrukturen auf binären Gittern. Hier sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von Mottenaugenstrukturen auf binären Gittern in der Aufsicht gezeigt. Abbildung a) zeigt einen unstrukturierten (ebenen) Bereich des Substrates. Abbildung b) zeigt Mottenaugenstrukturen in den Gräben des selben Substrates. Die im Vergleich zu Abbildung a) veränderte Morphologie ist zu erkennen. Die Gitterkonstante betrug bei diesem Gitter ca. 500 nm und die Steghöhe ca. 850 nm.

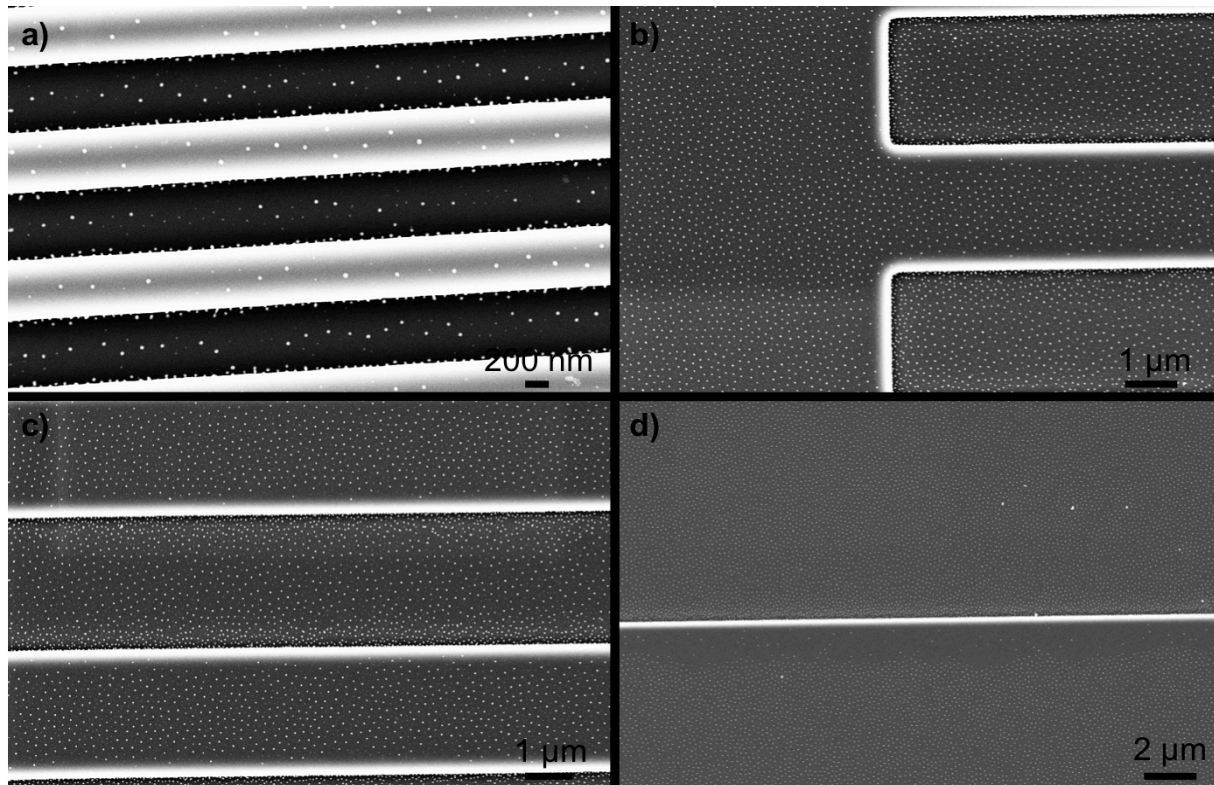


Abbildung 94: Binäre Gitter mit verschiedenen Gitterperioden. In diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind binäre Gitter mit unterschiedlichen Gitterperioden bedeckt mit Goldnanopartikeln zu sehen. Abbildung a) zeigt eine Gitterperiode von 0,5 µm, b) und c) eine Periode von 5 µm und d) eine Periode von 20 µm. In Abbildung b) und c) sind leichte Randeffekte in der Nähe der Kante gezeigt. Diese nehmen in Abbildung d) noch zu.

Die Substrate bestanden aus einer anderen Quarzglassorte (Herasil), als die in vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Substrate (Suprasil). Daher ist die Form der Mottenaugen nicht direkt vergleichbar.

Binäre Gitter eignen sich als einfaches Modellsystem für kompliziertere Substratgeometrien, werden aber für optische Anwendungen selten benutzt. Hier wird hauptsächlich ein anderer Gittertyp, sogenannte Blazegitter, verwendet. Diese Gitter besitzen keine rechteckigen Stege, sondern ein Sägezahnprofil. Ein solches Profil hat den Vorteil, dass die größte Lichtintensität in der gewünschten höheren Beugungsordnung auftritt. Um die Fabrikation von Mottenaugenstrukturen auch auf solchen Substraten untersuchen zu können, wurden von der Carl Zeiss Jena AG Blazegitter zur Verfügung gestellt. Die Gitterperiode dieser Substrate betrug 2,5 µm und die Steghöhe ca. 550 nm. Die Substrate bestanden aus Quarzglas, somit konnte der Ätzprozess unverändert übernommen werden. Für diese Blazegitter ergeben sich vermutlich aufgrund der Rauheit in ihrer Flanke, bessere Resultate bei einer Tauchrichtung senkrecht zur Gitterrichtung als bei einer Tauchrichtung parallel zur Gitterrichtung.

Ein Profil der Blazegitter, das mittels Rasterkraftmikroskopie bei der Carl Zeiss Jena AG erstellt wurde, ist in Abbildung 95 gezeigt. Die Auflösung der AFM-Aufnahmen ist aber nicht hoch genug, um die Probenrauheit zu zeigen. Dies wird in Abbildung 96 deutlich. In dieser Abbildung wurde eine mit Goldnanopartikeln bedeckte Probe im Elektronenmikroskop untersucht. Hierbei zeigt sich, dass eine homogene Bedeckung nur in Bereichen mit geringer Rauheit stattfindet und rauere Substratbereiche sowie Kanten nur sehr inhomogen bedeckt werden.

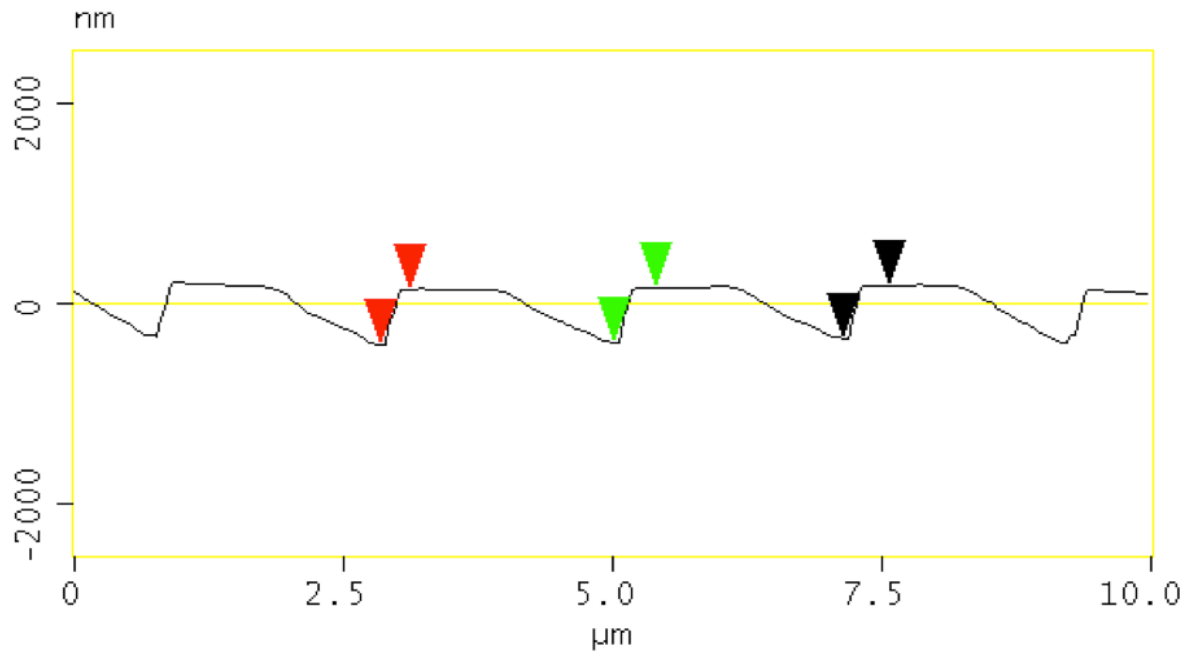


Abbildung 95: Profil eines Blazegitters. Hier ist das im Rasterkraftmikroskop gewonnene Profil eines der nachfolgend strukturierten Blazegitter gezeigt. Die Gitterperiode beträgt ca. 2,5 μm , die Höhe ca. 550 nm.

Um die Wirkung des Ätzprozesses zu untersuchen, wurden die mit Goldnanopartikeln versehenen Blazegitter im reaktiven Ionenätzter geätzt. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Resultats ist in Abbildung 97 dargestellt. Es zeigt sich, dass Mottenaugenstrukturen nur an den glatten Stellen entstehen, die mit einer Goldnanopartikelmaske bedeckt waren.

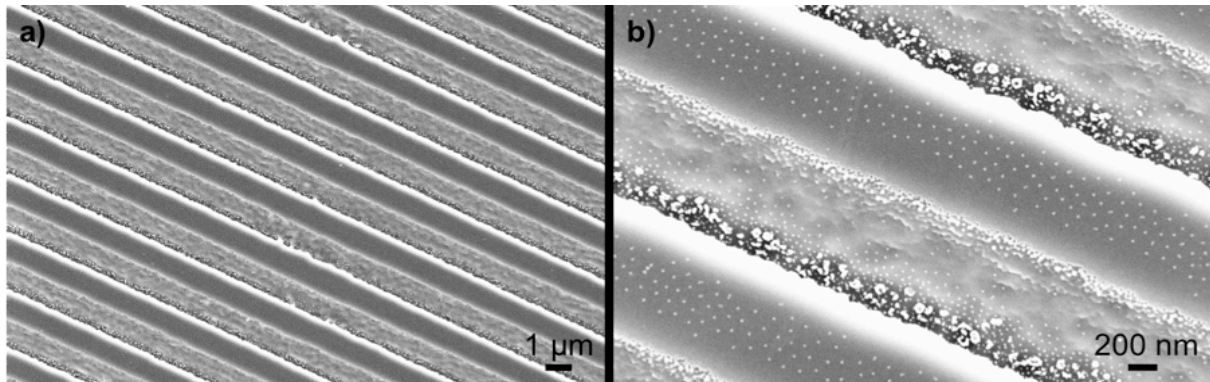


Abbildung 96: Blazegitter, mit Goldnanopartikeln bedeckt. In diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind Goldnanopartikel auf der Oberfläche eines Blazegitters zu sehen. Abbildung a) zeigt eine Übersicht der Gitterstrukturen. Bereits hier kann man die sehr raue Flanke erkennen. Bild b) zeigt eine vergrößerte Darstellung des Ausschnitts in a). Deutlich ist auch hier die raue Flanke des Stegs zu sehen. Eine Bedeckung mit Nanopartikeln erfolgt nur auf der flachen Oberseite des Stegs und in einem schmalen Bereich zwischen zwei Stegen.

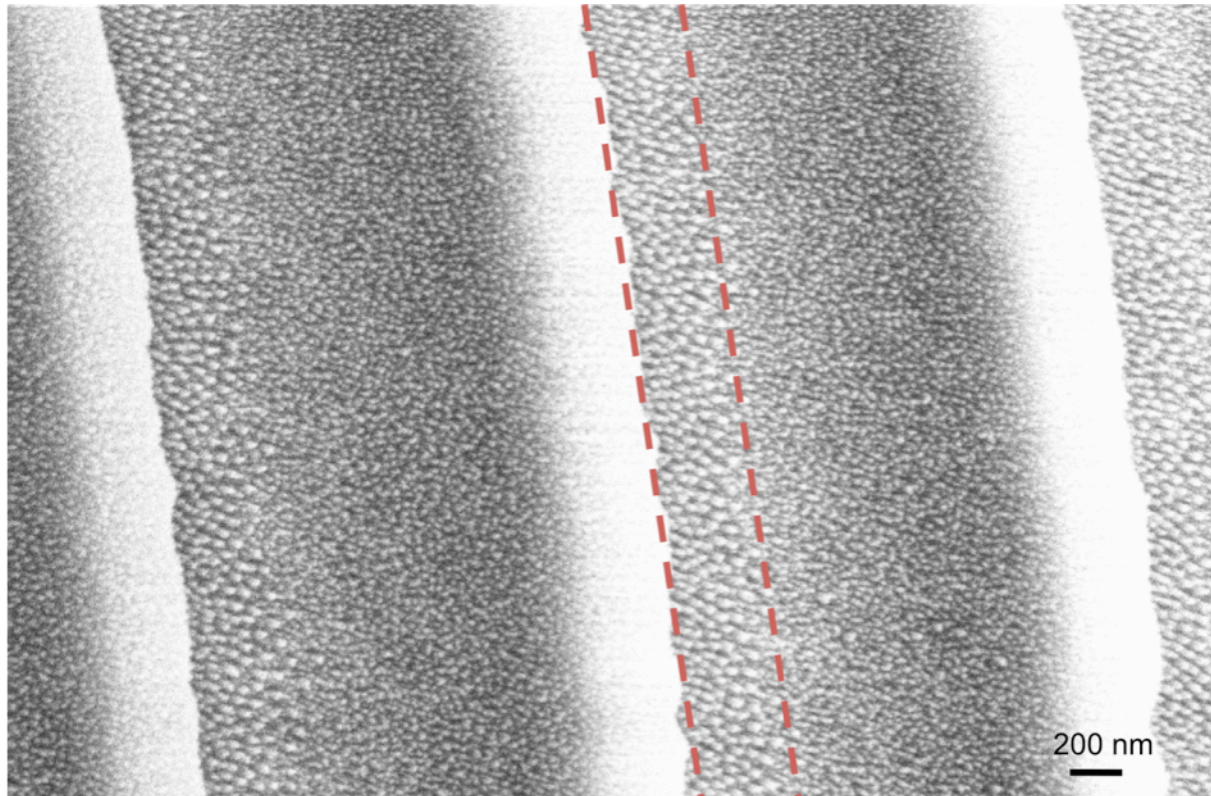


Abbildung 97: Mottenaugenstrukturen auf Blazegittern. In dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme sind Mottenaugenstrukturen auf einem Blazegitter unter einem Betrachtungswinkel von 20° zu sehen. Aufgrund dieses Betrachtungswinkels erscheinen die ebenen Stegoberflächen gekippt. Zur Verdeutlichung ist eine Stegfläche deshalb von roten Linien eingefasst. Das Ergebnis ähnelt stark dem Bild der Maske aus Abbildung 96 b). Mottenaugenstrukturen entstehen nur an den von der Goldnanopartikelmaske bedeckten Stellen, also nur auf dem ebenen Steg und kaum in dem sehr rauen Bereich zwischen den Stegen.

5.3.6 Anwendung auf Mikrolinsen

Mikrolinsenarrays (MLAs) sind ein wichtiger Bestandteil moderner Optiken. Sie werden unter anderem häufig als optisches Element vor CCD-Sensoren zur Reduzierung von insensitiven Bereichen durch Leiterbahnen verwendet [209], [210]. Verluste durch unerwünschte Reflexionen sind auch bei Mikrolinsenarrays für viele Anwendungen sehr problematisch. Antireflexschichten werden meist mit einem Sputter- oder Aufdampfverfahren hergestellt und ihre Schichtdicke muss vor allem bei Beschichtungen für den UV-Bereich im Nanometermaßstab homogen kontrolliert werden [180]. Bei mikrostrukturierten Substraten ist dies kompliziert, weshalb im Moment kaum kommerziell erhältliche Beschichtungen für Mikrolinsenarrays existieren. Diese Problematik lässt sich mit MOES umgehen und im nachfolgenden Kapitel wird die Fabrikation von MOES zur Entspiegelung von Mikrolinsen beschrieben.

Zur Untersuchung von Mottenaugenstrukturen auf MLAs wurde ein von der Firma Zeiss zur Verfügung gestelltes Substrat mit insgesamt drei Mikrolinsenarrays mit jeweils unterschiedlichen Mikrolinsentypen, wie in Abbildung 98 gezeigt, verwendet. Im einzelnen waren dies ein Zylinderlinsenarray (Gitterkonstante: $100\text{ }\mu\text{m}$), Mikrolinsen mit kleinem Aspektverhältnis (Gitterkonstante: $500\text{ }\mu\text{m}$) und Mikrolinsen mit einem großen Aspektverhältnis (Gitterkonstante $100\text{ }\mu\text{m}$). Die Höhe der Linsenstrukturen beträgt jeweils ca. $6\text{ }\mu\text{m}$. Zusätzlich befindet sich auf jedem Substrat noch ein leeres Referenzfeld. Mikrolinsen, so wie sie hier gezeigt sind, besitzen keine scharfen Kanten, so dass auch eine Beschichtung im Schleuderverfahren möglich sein sollte. Je nach Struktur der Mikrolinsen und insbesondere bei hohen Aspektverhältnissen, sind hier allerdings Randeffekte zu erwarten. Für eine homogene und reproduzierbare Beschichtung im Schleuderverfahren ist ein automatisches Einspritzverfahren einem manuellen vorzuziehen. Da ein Schleuderbeschichter mit automatischer Einspritzung erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung stand, erfolgten erste Tests noch mittels manuellem Einspritzen durch eine Pipette. Dadurch ist die Richtung des Lösemittelstrahls nicht exakt zentriert und erfolgt nicht senkrecht zum Substrat, so dass Randeffekte verstärkt werden. Trotzdem ist zumindest eine Bedeckung von Strukturen mit geringem Aspektverhältnis mit diesem einfachen Verfahren möglich, wie in Abbildung 99 gezeigt.

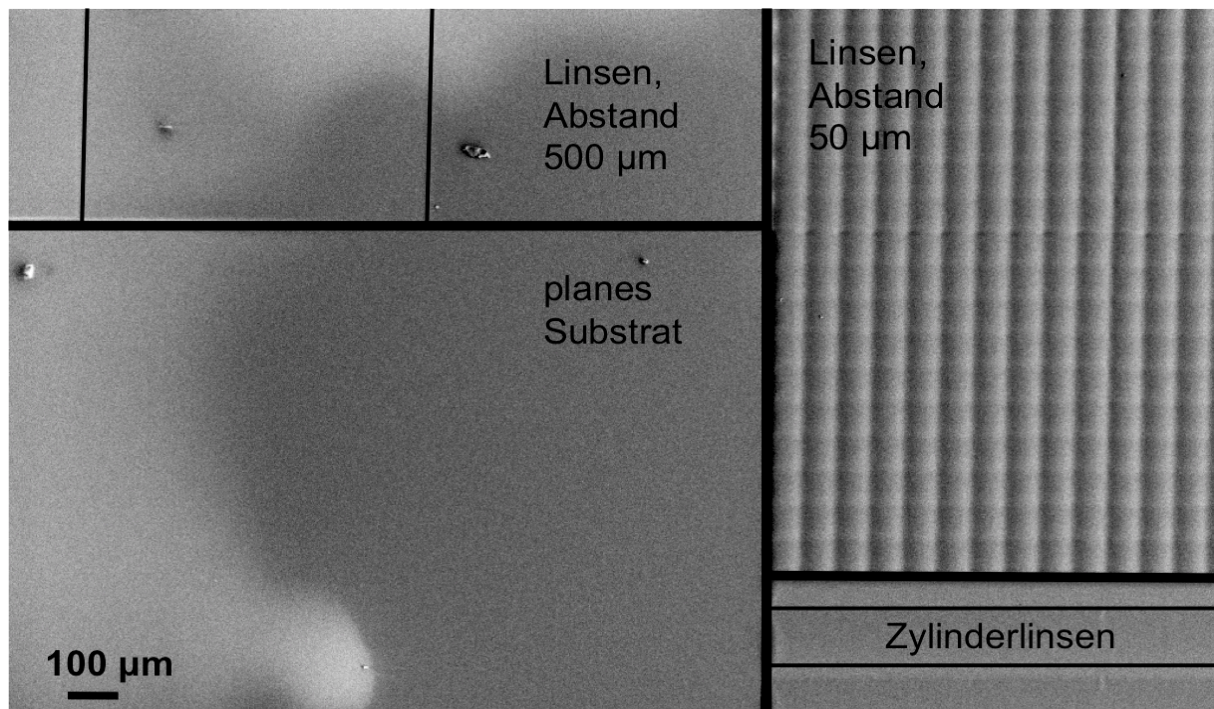


Abbildung 98: Übersicht Mikrolinsfelder. In dieser elektronenmikroskopischen Aufnahme ist eine Übersicht der verwendeten Mikrolinsensubstrate gezeigt. Die Abmessungen der Strukturen werden im Text erläutert.

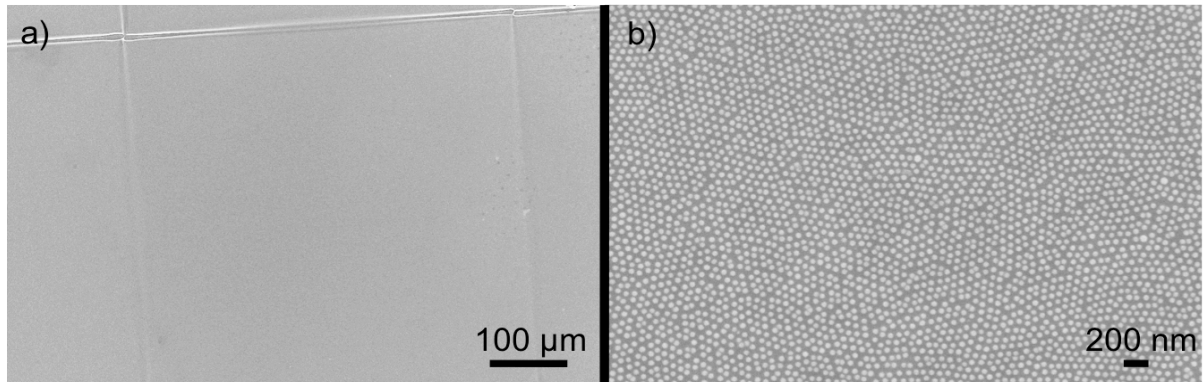


Abbildung 99: Mikrolinsen mit kleinem Aspektverhältnis. In dieser im Elektronenmikroskop entstandenen Aufnahme ist ein Mikrolinsenarray mit geringem Aspektverhältnis nach dem erfolgten manuellen Schleuderbeschichtungsprozess zu sehen. Die aufgetragenen, beladenen Mizellen wurden direkt untersucht und nicht zuerst im Wasserstoffplasma zu Goldnanopartikeln reduziert. In a) ist eine einzelne Mikrolinse in der Übersicht zu sehen. Eine homogene Bedeckung ist zu erkennen. In b) ist der oberste Punkt der Mikrolinse aus a) vergrößert dargestellt. Auch hier zeigen sich keine Fehlstellen.

Dass hohe Aspektverhältnisse hingegen bei manueller Einspritzung in der Tat zu Randeffekten führen, ist anhand von Abbildung 100 gezeigt. Hier bilden sich je nach Linsengeometrie Streifen oder es bleiben Teile der Linse unbedeckt.

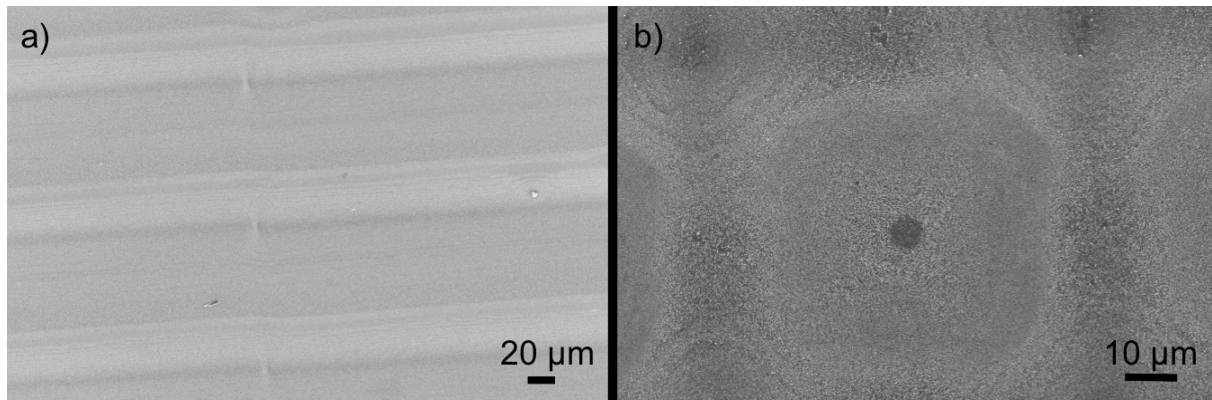


Abbildung 100: Randeffekte bei Mikrolinsenstrukturen mit höherem Aspektverhältnis. Hier ist gezeigt, wie sich höhere Aspektverhältnisse auf die Bedeckung mit Mizellen auswirken. In a) ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von den im Text beschriebenen Zylinderlinsen zu sehen. Es bildet sich kein homogener Film, sondern es findet eine Streifenbildung statt. In Abbildung b) ist eine der im Text erwähnten Mikrolinsen mit hohem Aspektverhältnis im Elektronenmikroskop zu sehen. Man erkennt die fehlende Bedeckung am höchsten Punkt und die inhomogene Bedeckung am Rand der Linse. Der hier verwendete Schleuderbeschichtungsprozess ist derselbe wie der für die Maske in Abbildung 99 verwendete.

Es ist bekannt, dass ein Schleuderbeschichtungsprozess bei nicht-flachen Substrattopographien zu Inhomogenitäten oder gar zum Abreißen des Filmes an Kanten führt [211], [212]. Dabei ist neben der Viskosität des Films die Drehgeschwindigkeit des Substrates ein wichtiger Parameter. Dies konnte auch hier beobachtet werden. Um diesen Effekt näher untersuchen zu können, und um eine höhere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde für weitere Untersuchungen ein automatischer Schleuderbeschichter verwendet. Es zeigt sich, dass die Ausprägung der Randeffekte hauptsächlich von der Drehgeschwindigkeit während des Beschichtungsprozesses abhängt. Auch im Falle der in Abbildung 98 gezeigten, von der Carl Zeiss Jena AG zur Verfügung gestellten Substrate, stand nur eine begrenzte Anzahl zur Verfügung. Deshalb wurden weitergehende Experimente anhand von sphärischen Mikrolinsenarrays mit hohem Aspektverhältnis und einem Gitterabstand von 100 µm (G399-901-00. Linos, Göttingen) durchgeführt. Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit des Substrates auf die Bedeckung ist in Abbildung 101 gezeigt.

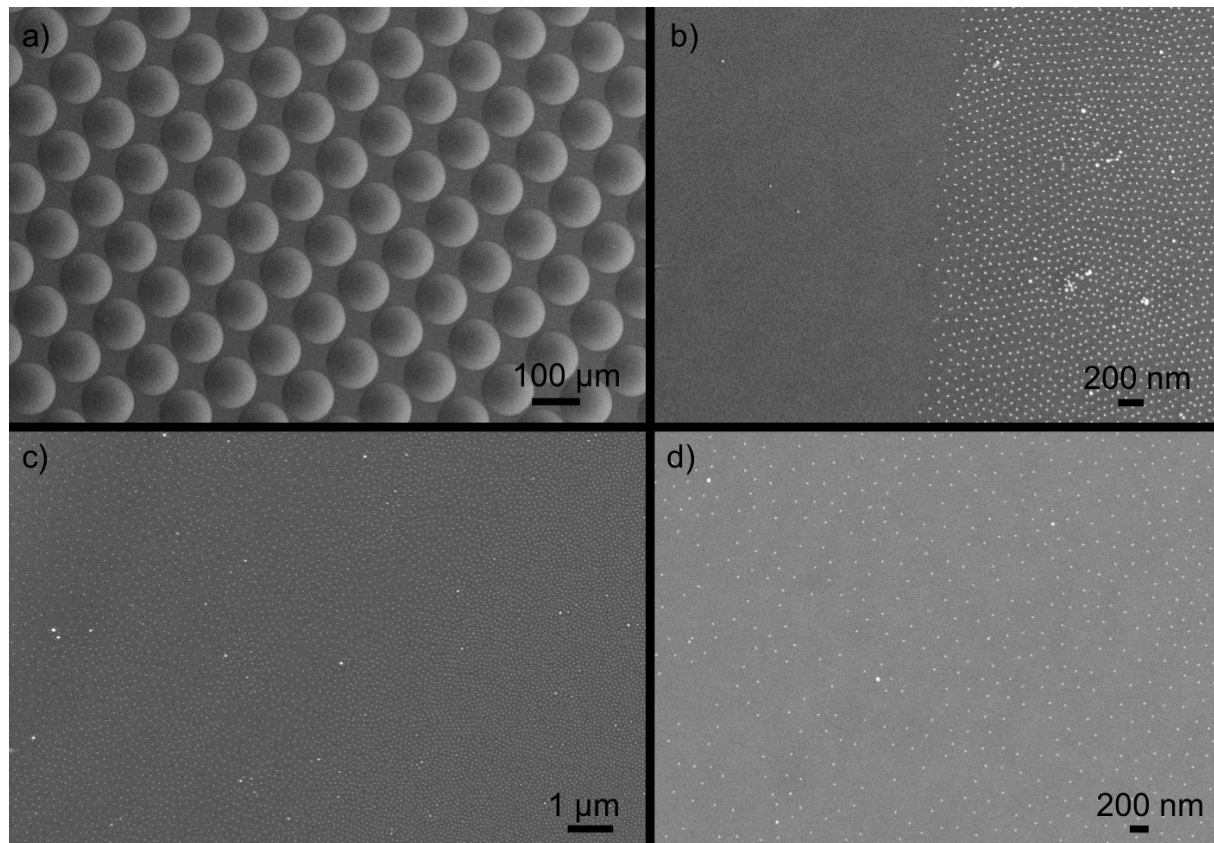


Abbildung 101: Einfluss der Drehgeschwindigkeit während der Schleuderbeschichtung auf die Bedeckung. Auf obiger Abbildung sind in a) die im Text erwähnten Mikrolinsenarrays mit einer Gitterkonstanten von 100 µm zu sehen. In b) ist gezeigt, wie eine Drehgeschwindigkeit des Substrates von 6000 rpm zur Ausbildung einer kreisförmigen Fehlstelle am obersten Punkt einer einzelnen Mikrolinse, ähnlich zu Abbildung 100 b), führt. In c) und d) ist eine Mikrolinse, die mit einer Drehgeschwindigkeit von 2500 rpm beschichtet wurde zu sehen. Bild c) zeigt den unteren Rand der Mikrolinse, d) zeigt den obersten Punkt der Mikrolinse. Hier wurde die Fehlstelle, die in Abbildung b) zu sehen ist eliminiert. Es ist also durch eine Veränderung der Drehgeschwindigkeit möglich, die Bedeckungsfehler zu minimieren. Alle Aufnahmen sind im Elektronenmikroskop entstanden.

Wie in Abbildung 101 zu sehen ist, kann durch die Wahl einer an die Topographie des Substrates angepassten Rotationsgeschwindigkeit eine vollständige Bedeckung der Mikrolinsenstrukturen mit Goldnanopartikeln erreicht werden.

Der laterale Abstand der einzelnen Linsenstrukturen ist verhältnismäßig groß und ihr Aspektverhältnis im Vergleich zu binären Gittern klein, daher sind keine signifikanten mikrostrukturbedingten Inhomogenitäten im Ätzverhalten zu erwarten. Dies bestätigt sich auch anhand der Ergebnisse in Abbildung 102. Hier sind geätzte, ca. 180 nm hohe Mottenaugenstrukturen auf verschiedenen Mikrolinsen dargestellt. Wie sich auch in Transmissionsmessungen später bestätigt, erfolgt eine homogene Bedeckung nahezu unabhängig von der Linsengeometrie.

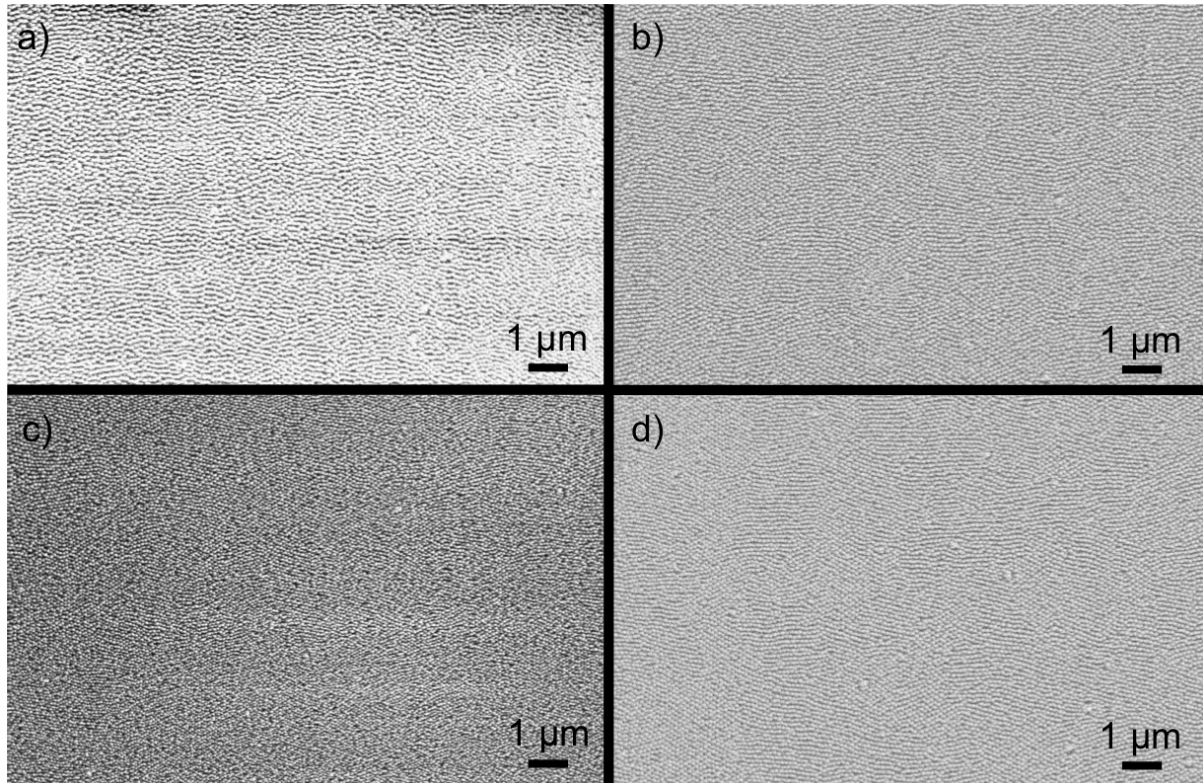


Abbildung 102: REM-Aufnahmen von Mottenaugenstrukturen auf verschiedenen Mikrostrukturen. Hier sind Mottenaugenstrukturen auf den verschiedenen im Text erwähnten Mikrolinsen zu sehen. Aufnahme a) zeigt eine Mikrolinse mit einem Durchmesser von 100 µm, Aufnahme b) eine Mikrolinse mit einem Durchmesser von 500 µm, Aufnahme c) eine Zylinderlinse mit einem Durchmesser von 100 µm und Aufnahme d) ein nicht mikrostrukturiertes Vergleichsfeld. Alle Bilder sind direkt am obersten Punkt der jeweiligen Mikrostruktur unter einem Winkel von 25° entstanden. Es zeigt sich, dass in allen Fällen eine homogene Mottenaugenstruktur vorliegt. Für alle MLAs wurde der selbe Ätzprozess (säulenförmige Mottenaugenstrukturen) verwendet. In Bild a) und in Bild b) wurde mit dem Schleuderprozess für Mikrolinsen beschichtet, in Bild c) und d) mit dem Prozess für Zylinderlinsen.

5.3.7 Transmissionsmessungen

Ebenso wie bereits für Linsen wurden auch Transmissionsmessungen an MLAs vorgenommen. Diese wurden von der Carl Zeiss Jena AG mittels eines Lambda 900 Spektrometers von Perkin Elmer (Rodgau) für jede Mikrolinsengeometrie einzeln durchgeführt. In vorherigen Kapitel wurde ausgeführt, dass ungeeignete Prozessparameter zu einer inhomogenen Bedeckung der Mikrostrukturen führen. Dies äußert sich auch in den optischen Eigenschaften, wie in Abbildung 103 dargestellt wird. Hier wird die Transmission von einem Mikrolinsenarray, dessen einzelne Linsen einen Gitterabstand von $100\text{ }\mu\text{m}$ besitzen, gezeigt. Dabei wurden die einzelnen Mikrolinsen einmal homogen bedeckt und einmal blieb ein kreisförmiges Gebiet an der Oberseite der Linse unbedeckt (siehe Abbildung 103 a, b).

Im Gegensatz hierzu zeigen Transmissionsmessungen an Mikrolinsenarrays mit Mottenaugenstrukturen, die mit an die jeweilige Geometrie angepassten Parametern hergestellt wurden, unabhängig von der Mikrostruktur des Substrates eine annähernd gleichbleibende Effizienz. Dies ist in Abbildung 104 gezeigt.

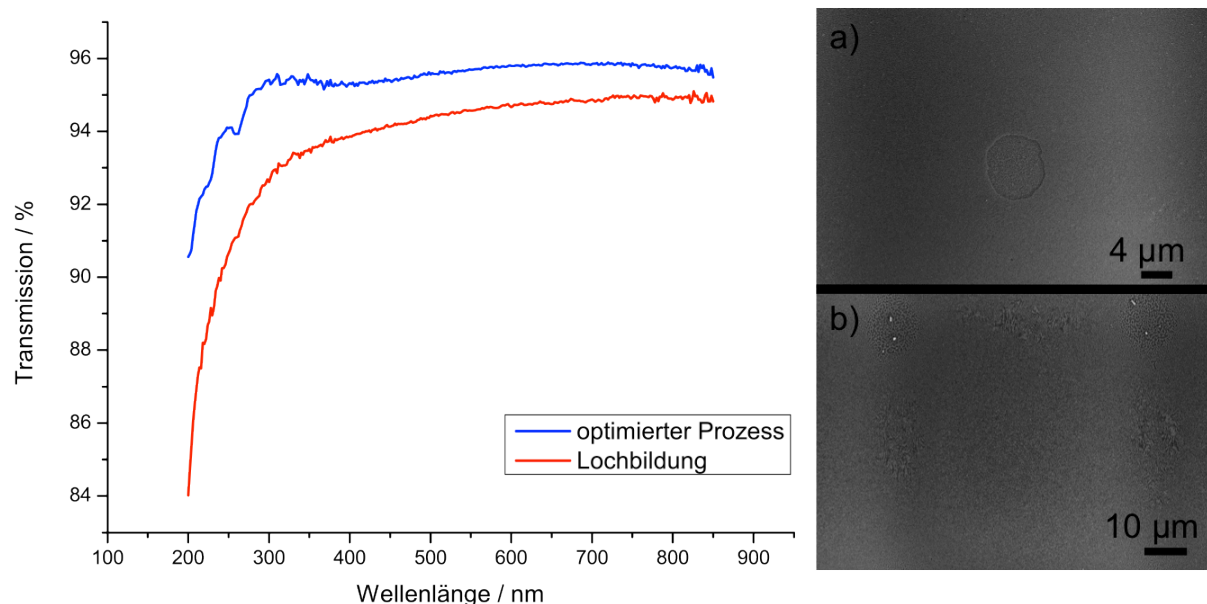


Abbildung 103: Einfluss der Bedeckung auf die Transmission. Hier sind Transmissionsmessungen von Mottenaugenstrukturen, die mit zwei verschiedenen Beschichtungsprozessen hergestellt wurden, dargestellt. Es zeigt sich, dass eine nicht vollständig homogen bedeckte Probe zu einem wesentlich schlechteren Ergebnis führt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der MOES sind in den Bildteilen a) und b) gezeigt. Die REM-Aufnahme a) zeigt einen Prozess, der zu einem unbedeckten, kreisförmigen Bereich am höchsten Punkt einer Mikrolinse führt. Demgegenüber zeigt die REM-Aufnahme b) eine, durch eine geeignete Parameteranpassung, vollständig bedeckte Mikrolinse.

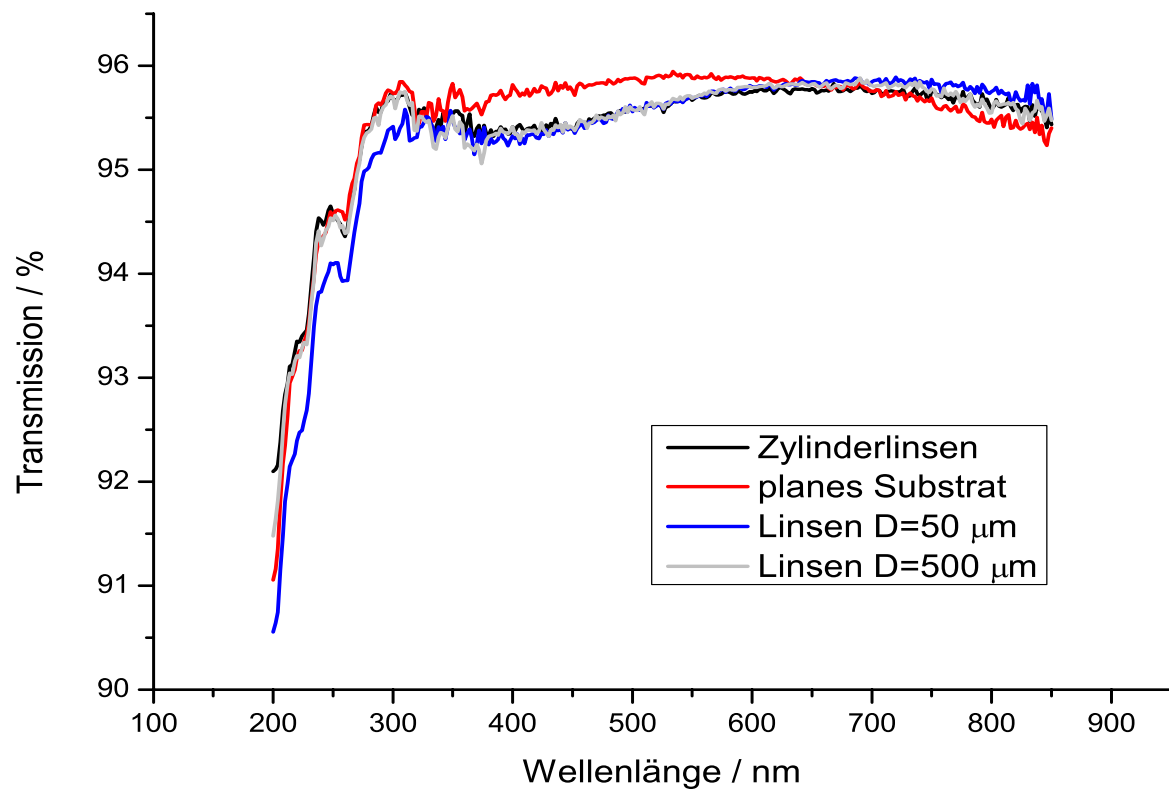


Abbildung 104: Transmissionseigenschaften verschiedener Mikrolinsengeometrien. Hier sind die Transmissionseigenschaften von verschiedenen MLAs, die mit Mottenaugenstrukturen versehen wurden, dargestellt. Es zeigt sich, dass die maximale Transmission für die Zielwellenlänge bei allen Linsengeometrien sehr ähnlich zum Verhalten eines flachen Referenzbereiches ist.

5.3.8 Einfluss von MOES auf die Totalreflexion

Ein noch nicht gemessener Extremfall der Transmission bzw. Reflexion ist die Totalreflexion. Diese wird ebenfalls durch MOES beeinflusst. Sie tritt beim Übergang von einem optisch dichteren Medium (höherer Brechungsindex) zu einem optisch weniger dichten Medium (niedrigerer Brechungsindex) auf. In Formel 33 ist noch einmal die Grenzbedingung für Totalreflexion aufgezeigt.

$$\Theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (33)$$

Dabei ist entscheidend, dass eine Unstetigkeit im Medienübergang auftritt. Würde ein gänzlich gradueller Brechungsindexübergang vorliegen, so würde Totalreflexion völlig verhindert werden. In Formel 33 steht im Argument des Arcussinus das Verhältnis des Mediums mit geringerem Brechungsindex zum Brechungsindex des zweiten Mediums. In den meisten praktischen Fällen ist das optisch dünnere Medium Luft mit einem Brechungsindex von näherungsweise 1. Somit ist für den Einfallswinkel, ab welchem Totalreflexion auftritt, lediglich das optisch dichtere Medium verantwortlich. Je größer das Verhältnis der beiden Indizes, desto größer muss der Einfallswinkel des Lichtes (der kritische Winkel) sein, damit Totalreflexion auftritt. Wird also der Brechungsindex des optisch dichteren Mediums kleiner, so vergrößert sich der kritische Winkel.

Bei der Totalreflexion wird einfallendes, polarisiertes Licht nicht direkt am Einfallspunkt reflektiert sondern lateral versetzt. Dies entspricht der Reflexion an einer virtuellen Ebene im Inneren des Substrates. Dieses Verhalten beruht auf der Tatsache, dass das einfallende Licht an der Grenzfläche nicht vollständig reflektiert wird, wie in der geometrischen Optik angenommen, sondern eine exponentiell abklingende Welle (evaneszente Welle) ins Innere des zweiten Mediums eindringt. Dieser Effekt wurde für linear polarisiertes Licht zuerst von Goos und Hänchen nachgewiesen [213]. Hierzu wurde ein Prisma verwendet, welches auf der Seite der Totalreflexion mit einem schmalen Silberstreifen versehen war. Trifft einfallendes Licht auf die Glasrückseite, wird es totalreflektiert. Trifft es hingegen auf den Silberstreifen, wird es normal reflektiert. Mit diesem Aufbau lässt sich ein Versatz zwischen den beiden unterschiedlich reflektierten Strahlen beobachten. Im Falle von zirkular polarisiertem Licht liegt ein ähnliches Verhalten vor: der Imbert-Fedorof-Effekt [214]. Die Größe des Versatzes kann nach Goos und Hänchen [213] mit

$$D = kn_2 \frac{\lambda}{\sqrt{\sin^2 \varphi - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (34)$$

abgeschätzt werden. Hierbei bezeichnet k eine Konstante, λ die Wellenlänge, φ den Einfallswinkel und n den jeweiligen Brechungsindex. Da $0 < k < 1$ gilt, ergibt sich bei senkrechtem Einfall und rotem Licht ein Versatz von weniger als 600 nm. Für den Fehler einer geometrischen Bestimmung des kritischen Winkels ist dies unerheblich und der Goos-Hänchen-Effekt wird deswegen nachfolgend nicht weiter betrachtet.

Totalreflexion lässt sich nur beobachten, wenn der kritische Winkel überschritten wird. Dieser berechnet sich nach Formel 33 und beträgt bei Quarzglas ($n = 1,54$ bei einer Wellenlänge von 600 nm) circa $40,4^\circ$. In Abbildung 105 sind die geometrischen Verhältnisse beim Durchgang eines Lichtstrahles durch eine flaches Substrat gezeigt. Der Einfallswinkel α führt zu einem Winkel β beim Übergang vom optisch dichteren, zum optisch dünneren Medium. Um für β $40,4^\circ$ zu erhalten, müsste der Einfallswinkel beim Medienübergang Luft - Quarz mehr als 90° betragen. Das bedeutet, dass Licht, welches von Luft in ein flaches Glassubstrat übertritt,

unter keinem Einfallswinkel Totalreflexion zeigt. Zur Bestimmung des kritischen Winkels muss daher eine andere Substratgeometrie, wie beispielsweise ein Halbzylinder, genutzt werden. Hiermit lassen sich beliebig große Einfallswinkel auf der Schnittfläche erreichen.

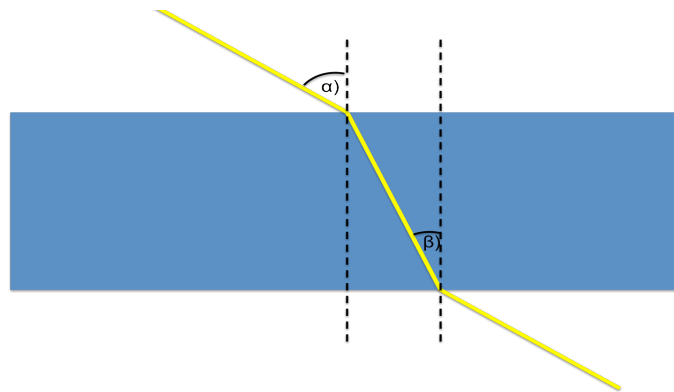


Abbildung 105: Lichtstrahlen beim Durchgang durch ein planes Substrat. Durchquert ein Lichtstrahl ein flaches Substrat unter einem Einfallswinkel α , so liegt am Punkt des Übertritts vom optisch dichteren Medium ins optisch dünnere Medium der Einfallswinkel β vor. Im Falle von Quarz ist β unter sämtlichen Einfallswinkeln kleiner als $40,5^\circ$, so dass keine Totalreflexion auftreten kann.

Um den Winkel, unter welchem Totalreflexion auftritt zu bestimmen, wurde ein Halbzylinder aus Quarzglas (Suprasil Grade A, Aachner Quarzglas Technologie Heinrich, Aachen) auf einem drehbaren Tisch befestigt und mit einem konventionellen Rotlichtlaser (776265 – 62, Conrad Elektronik, Hirschau) in der Nähe der oberen Kante angestrahlt. Der resultierende Strahlverlauf wurde photographisch festgehalten. Abbildung 106 zeigt eine exemplarische Aufnahme eines Strahlverlaufes bei einem Einfallswinkel von 0° .

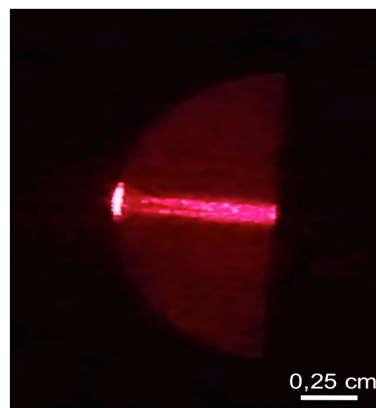


Abbildung 106: Strahlengang durch einen Halbzylinder bei einem Einfallswinkel von 0° . Auf dieser photographischen Aufnahme ist der Strahlengang eines Rotlichtlaser beim Durchqueren eines Halbzylinders aus Quarz gezeigt. Streulicht sorgt für eine schwach rötliche Färbung des Zylinders.

Mottenaugenstrukturen haben abhängig von ihrer Form keinen völlig graduellen Brechungsindexübergang zur Folge. Dies trifft vor allem auf Säulenstrukturen zu, die nicht zu einem graduellen Brechungsindexübergang führen, sondern zu einem effektiven Brechungsindex, der zwischen dem Brechungsindex des Substrates und dem des umgebenden Mediums liegt. Deshalb wird hier auch die Totalreflexion nicht völlig unterdrückt.

Abbildung 107 zeigt zwei Aufnahmen: ein unbehandelter Halbzylinder und ein Halbzylinder, dessen Oberfläche mit Mottenaugenstrukturen (siehe Kapitel 5.6) versehen worden ist. Beide Substrate wurden auf einem drehbaren Tisch platziert und solange gedreht, bis Totalreflexion zu beobachten war. Anschließend wurde der Winkel zwischen dem einfallenden und dem total reflektierten Strahl vermessen. Der kritische Winkel, der zu Totalreflexion führt, entspricht dem halben Winkel zwischen diesen beiden Strahlen. Im Falle des unbehandelten

5. Mottenaugenstrukturen

Halbzylinders ergibt sich ein Winkel von $40^\circ \pm 0,5^\circ$ und im Falle des mit Mottenaugen behandelten Substrates ergibt sich ein Winkel von $46^\circ \pm 0,5^\circ$.

Der theoretisch zu erwartenden Wert beträgt bei einem Quarzglassubstrat $40,4^\circ$ ($n = 1,54$ bei $\lambda = 600$ nm). Dies entspricht dem gemessenen Wert bei einem unstrukturierten Substrat. Demgegenüber steht eine Erhöhung des kritischen Winkels um ca. 6° bei einem mit Mottenaugenstrukturen versehenen Substrat. Geht man näherungsweise von einem über die Strukturbhöhe konstanten effektiven Brechungsindex aus, so würde sich aus dem gemessenen kritischen Winkel von 46° nach Formel 33 ein effektiver Brechungsindex von 1,39 für den kritischen Einfallswinkel ergeben. Nimmt man diesen effektiven Brechungsindex bei einem Einfallswinkel von 46° an, so ergeben die Fresnelschen Formeln für unpolarisiertes Licht einen Reflexionskoeffizienten von 3,6. Demgegenüber steht ein Reflexionskoeffizient von 5,8 für den Brechungsindex von Quarzglas. Legt man also diesen effektiven Brechungsindex zugrunde, so ergibt sich bei diesem Einfallswinkel eine Verringerung der Reflexion durch die Nanostrukturierung um ca. 2,2% gegenüber unstrukturiertem Quarzglas. Dieser Wert verdoppelt sich bei zweiseitig strukturiertem Quarzglas auf 4,4%. Unstrukturiertes Quarzglas transmittiert bei einem Einfallswinkel von 45° ca. 94,2% des einfallenden Lichtes. Ein effektiver Brechungsindex von 1,39 würde somit zu einer Erhöhung der Transmission auf 98,6% führen. Die Transmissionsmessung an einem mit säulenförmigen Mottenaugenstrukturen versehenen Substrat ergibt jedoch lediglich eine Transmission von ca. 97,5% bei einem Einfallswinkel von 45° (Abbildung 81). Die geringere gemessene Transmission kommt vermutlich hauptsächlich durch Streuung, Fehlstellen und Schmutzeffekte zustande.

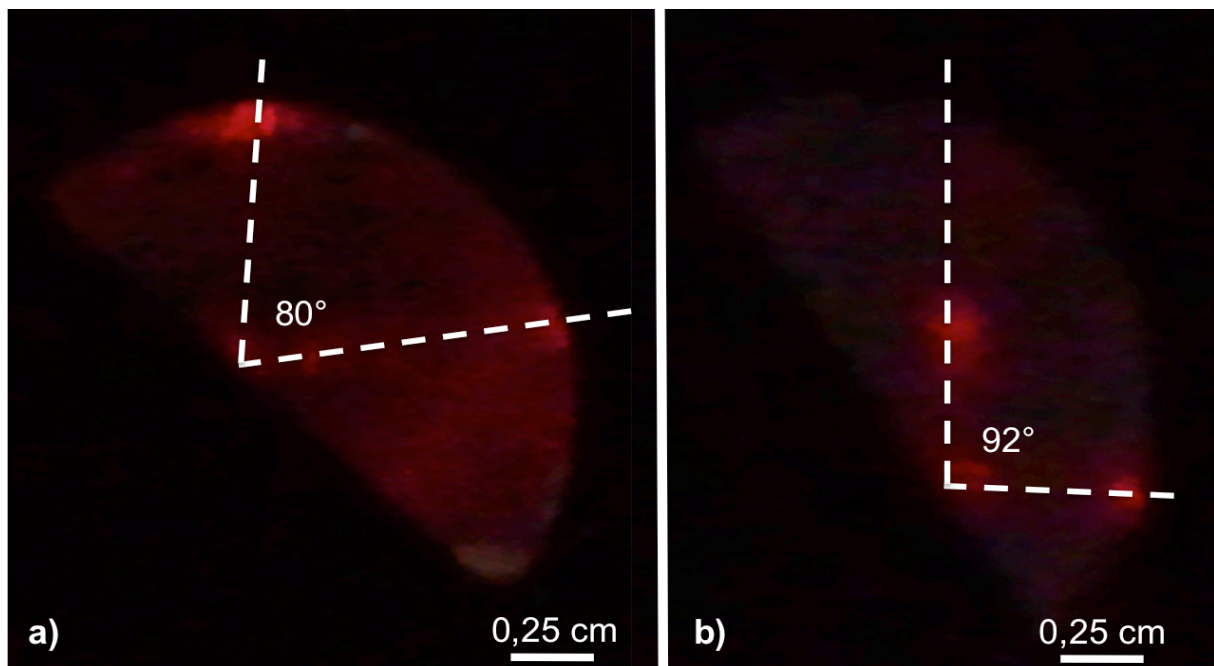


Abbildung 107: Totalreflexion bei einem unstrukturierten und einem strukturierten Substrat. Abbildung a) zeigt die photographische Aufnahme eines totalreflektierten Strahles an einem Halbzylinder aus Quarzglas. Der Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl ergibt sich zu 80° , so dass sich auf einen kritischen Winkel von $40^\circ \pm 0,5^\circ$ schließen lässt. Abbildung b) zeigt eine photographische Aufnahme von totalreflektierten Strahlen an einem mit Mottenaugenstrukturen versehenen Substrat. Der kritische Winkel hat sich hier auf $46^\circ \pm 0,5^\circ$ erhöht.

5.4 Kegelförmige Mottenaugenstrukturen

5.4.1 Herstellung

Simulationen zeigen, dass Mottenaugenstrukturen für eine optimale Entspiegelungswirkung eine pyramidenähnliche bzw. kegelförmige Form besitzen müssen [29]. Die Form der im vorherigen Kapitel gezeigten Strukturen erfüllt diese Vorgaben nur eingeschränkt. Für die schmalbandige antireflektive Wirkung im ultravioletten Bereich ist die säulenartige Geometrie aufgrund ihrer scharfen Höhenverteilung jedoch sehr gut geeignet. Für eine breitbandige Entspiegelung nicht nur im ultravioletten Bereich ist aber eine wesentlich „kegelförmigere“ Struktur erforderlich, damit sich keine Interferenzeffekte ausbilden. Bei größeren Wellenlängen ist zusätzlich eine große Strukturtiefe nötig. Da der Abstand zwischen den einzelnen, als Maske fungierenden, Goldnanopartikeln nur etwa 80 nm beträgt, ist der Öffnungswinkel bei hohen Aspektverhältnissen und einer punktförmigen Spitze geometrisch auf ca. $9,5^\circ$ begrenzt. Um einen möglichst graduellen Brechungsindexübergang zu erhalten, sollte der Öffnungswinkel der Mottenaugenstrukturen diesen $9,5^\circ$ möglichst nahe kommen. Die als Maske verwendeten Goldnanopartikel erschweren allerdings die Erzeugung von kegelförmigen Strukturen aufgrund ihrer kleinen Abmessungen. Dies führt unter anderem dazu, dass die Nanopartikel vollständig entfernt werden, bevor eine ausreichende Tiefe der Strukturen erreicht ist. In Abbildung 108 ist die Dimension der Goldnanopartikel im Vergleich zu den hergestellten Mottenaugenstrukturen maßstabsgetreu dargestellt.

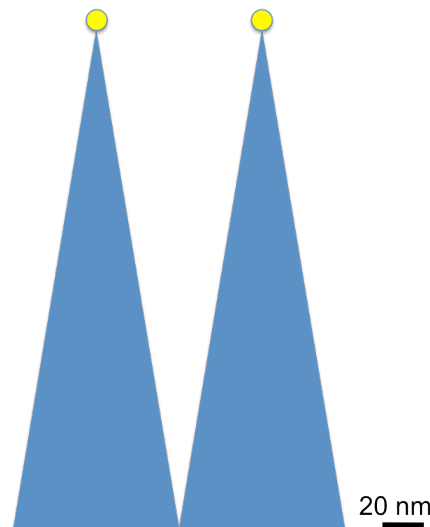


Abbildung 108: Größenvergleich Maske - Struktur. Hier sind die Größenverhältnisse schematisch, aber maßstabsgetreu dargestellt. Der flache Öffnungswinkel ist zu erkennen. Zur Verdeutlichung der Dimension der Goldnanopartikelmaske sind diese ebenfalls Maßstabsgetreu in Gelb eingezeichnet.

Bei Strukturen, die einen geringen lateralen Abstand besitzen, ändern sich die Verhältnisse im Plasma bereits ab kleinen Strukturtiefen. Hier spielen Partialladungseffekte, Diffusionsgeschwindigkeiten und Abschattungseffekte eine zunehmende Rolle. Um konusförmige Mottenaugenstrukturen mit hohem Aspektverhältnis herzustellen, müsste der Prozess und die entstehenden Strukturen laufend in situ kontrolliert und die Ätzparameter entsprechend angepasst werden. Dies ist nur mit großem technischen Aufwand zu realisieren.

Auf die Differentialladung bei Grabenstrukturen, die sich durch die anisotrope Winkelverteilung der Elektronen ergibt, wurde bereits eingegangen. Dies führt zur Deflektion der einfallenden Ionen im Plasma. Bei geeigneten Bedingungen mündet dies im sogenannten *Bowing*, einer Biegung in der Seitenwand, wie es in Abbildung 109 auch deutlich zu erkennen

ist. Für die Herstellung dieser Strukturen wurde ein Gasgemisch aus CHF_3 und SF_6 verwendet [215]. Also ein Plasma, das vorwiegend aus positiven (CF_3^+) und negativen (F^-) Ionen besteht. Dies ähnelt der Plasmachemie, wie sie zur Erzeugung säulenförmiger Mottenaugenstrukturen verwendet wurde.

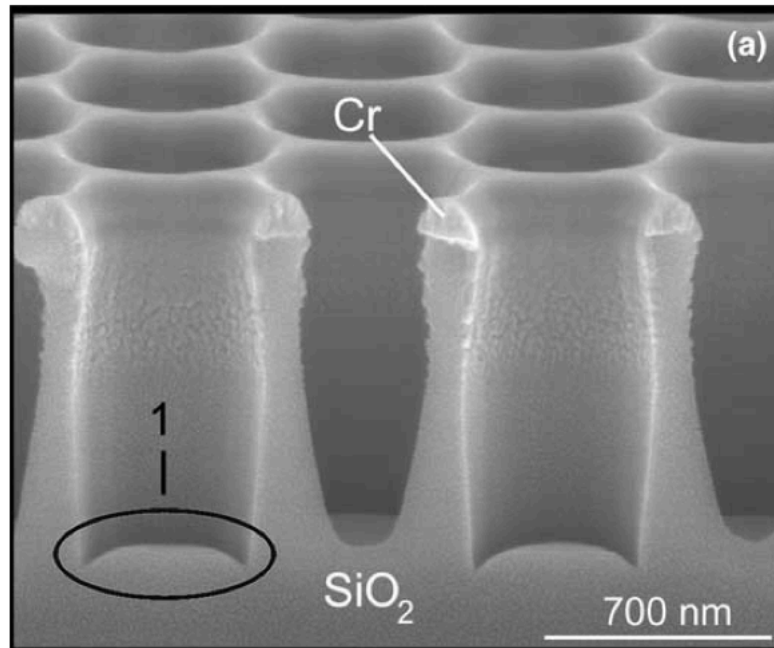


Abbildung 109: Krümmung der Seitenwand. Hier ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme von RIE-geätztem Quarz zu sehen. Vor allem in der Mitte der geätzten Strukturen wird der Effekt des sogenannten Bowing sichtbar. In diesem Prozess wurde ein Gasgemisch aus SF_6 / CHF_3 verwendet (Abbildung aus [215]).

Bei der Erklärung des *Bowing* Effektes spielt die unterschiedliche Wirkung der Ionen im Plasma eine wichtige Rolle: CF_3^+ - Ionen besitzen passivierende Wirkung, F^- - Ionen besitzen ätzende Wirkung [94]. Bei einer relativ geringen Grabentiefe überwiegt die positive Ladung des Grabenbodens die negative Ladung der Seitenwände (*differential charging*). Dadurch werden bevorzugt die unteren Ecken durch negativ geladenen Ionen geätzt. Dieses in Abbildung 110 gezeigte Phänomen nennt man auch *Notching* [216].

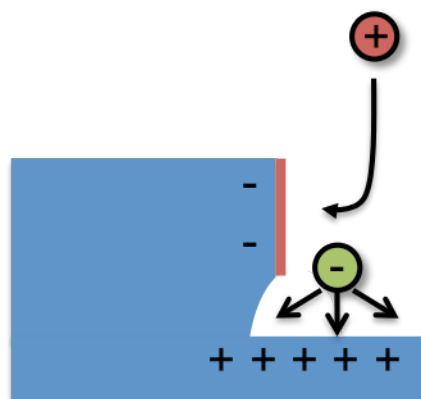


Abbildung 110: Notching. Hier ist schematisch dargestellt, wie differentielle Ladungen zum sogenannten *Notching* führen können. CF_3^+ passiviert verstärkt die obere Seitenwand, während Fluorradikale die untere ätzen.

Nach einer gewissen Zeit wird das durch *Notching* in die Seitenwand hineingeätzte Loch so groß, dass die isotrope Winkelverteilung der Elektronen wieder mehr zum Tragen kommt und sich die untere Seitenwand wieder verstärkt negativ auflädt. Dadurch ätzen weniger negativ geladene Ionen die Seitenwand und sie wird stattdessen verstärkt durch positive Ionen passiviert. Schließlich kommt es zum Gleichgewicht zwischen Ätzen und Passivieren und das *Notching* kommt zum Stillstand (siehe Abbildung 111, linker Teil). Unterhalb des

entstandenen Überhanges (ebenfalls Abbildung 111, linker Teil) treffen aufgrund ihrer anisotropen Winkelverteilung bei zunehmendem Aspektverhältnis weniger ätzende Ionen ein. Die negative Ladung der Seitenwand bleibt aber erhalten. Somit wird die Seitenwand weiterhin stark passiviert. Zusammen mit der geringeren Anzahl an ätzenden Ionen führt das insgesamt zu einer Rückbildung des *Notching* (Abbildung 111, rechter Teil).

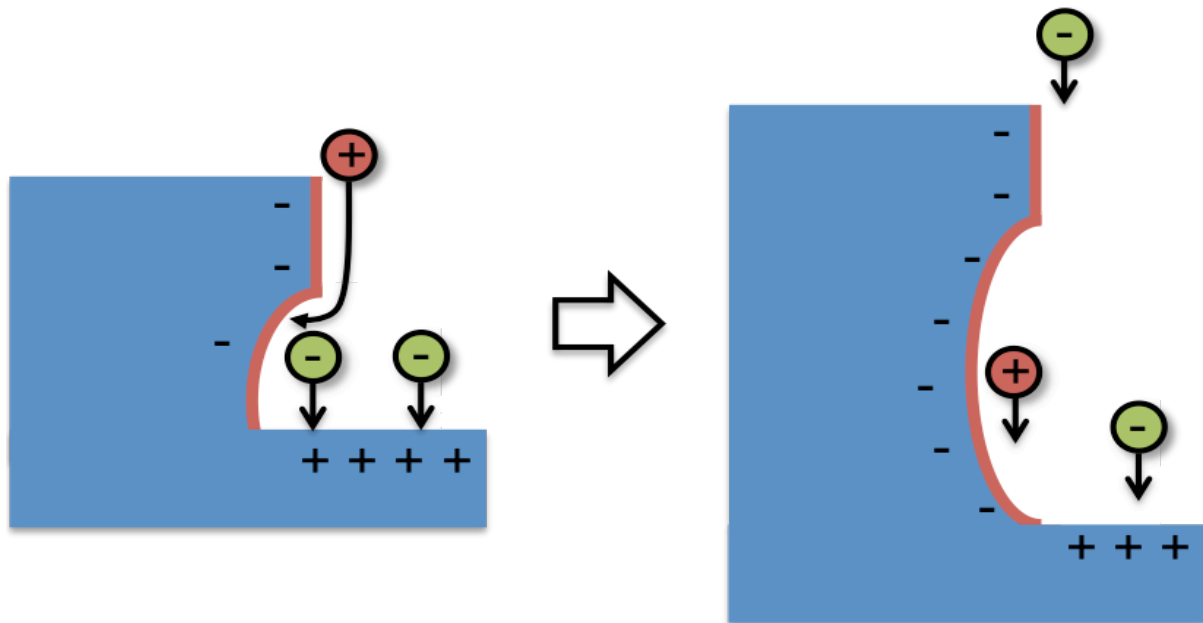


Abbildung 111: Effekt des Bowing. In dieser Abbildung ist der Effekt des *Bowing* schematisch dargestellt. Das Quarzsubstrat ist blau gezeichnet, die Passivierungsschicht rot, die CF₃-Ionen ebenfalls rot und die ätzenden SF₆-Ionen grün. Durch eine stärkere Abschattung, wie sie durch den Überhang zustande kommt, nimmt die negative Aufladung der Seitenwand aufgrund der isotropen Winkelverteilung der Elektronen zu. Dies führt zur einer zunehmenden Deflektion der negativ geladenen SF₆-Ionen und damit zu einer abnehmenden Ätzgeschwindigkeit der Seitenwand. Schließlich kommt die Ätzung der Seitenwand völlig zum Stillstand und der Vorgang kehrt sich um.

Für die meisten Anwendungen ist es nötig, Grabenprofile mit senkrechten Wänden zu ätzen. Deshalb ist *Bowing* im Normalfall ein unerwünschtes Phänomen. Jedoch zeigt sich zum Beispiel in Abbildung 109, dass es mit Hilfe dieses Effekts möglich ist, Seitenwände mit einer hyperbolischen Form zu erzeugen. Um hieraus eine konische Mottenaugenstruktur zu erhalten, ist es nötig den oberen Teil der hyperboloiden Struktur zu entfernen. Hierzu muss das Substrat extrem genau geschnitten werden.

Eine alternative Herangehensweise ist es, den Effekt des *Bowing* noch zu verstärken und so eine Schwachstelle in der Struktur zu erzeugen. Dann kann der obere Teil durch die Anwendung von mechanischem Stress, wie z.B. im Ultraschallbad, abgebrochen werden.

Um diese Technik auf die Erzeugung von konischen Mottenaugenstrukturen anzuwenden, sind einige Anpassungen des Prozesses nötig. Geht man davon aus, dass die Strukturen in etwa bei ihrer halben Höhe abbrechen, so muss eine Strukturhöhe von mehr als 500 nm erreicht werden. Dies muss mit einem Plasmaprozess geschehen, der außerdem zu ausgeprägtem *Bowing* führt.

Zur Erzielung dieser Strukturgrößen ist es nötig, die Plasmazusammensetzung zu ändern. Zuerst wird der Argongehalt des Ätzplasmas verringert. Dies führt zu einem geringeren Anteil an physikalischem Ätzen. Dadurch wird einerseits die Ätzgeschwindigkeit der Maske herabgesetzt und andererseits wird die Passivierungsschicht weniger stark angegriffen. Um hohe Aspektverhältnisse bei einer akzeptablen Strukturgeometrie zu erzielen, ist eine Verringerung der Argonkonzentration allein jedoch nicht ausreichend. Zusätzlich müssen die Spitzen der Strukturen stärker passiviert werden.

Hierzu wird dem Plasma ein geringer Anteil an Sauerstoff zugesetzt. Sauerstoff ist annähernd so elektronegativer als Fluor und bildet deshalb bevorzugt negative Ionen im Plasma. Daher werden Sauerstoffradikale durch differentielle Ladungen genauso beeinflusst wie die ätzenden F^- - Ionen. In Abbildung 112 ist der Einfluss von Sauerstoff auf den Ätzprozess dargestellt.

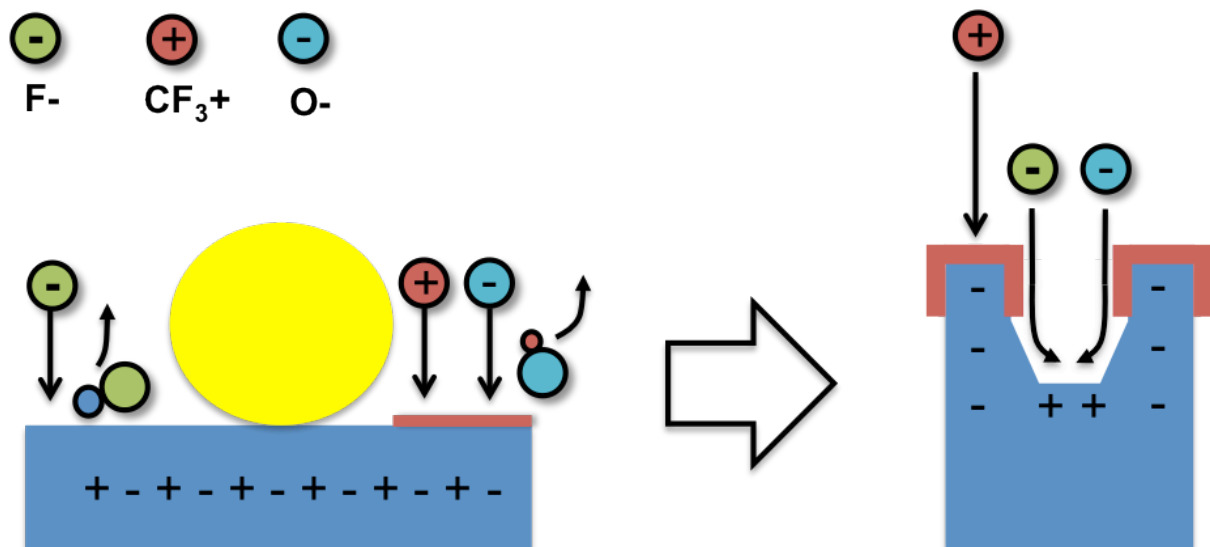


Abbildung 112: Vergrößerung des Aspektverhältnisses. In dieser Abbildung ist ein Mechanismus gezeigt, der es erlaubt die Strukturhöhe von Mottenaugenstrukturen zu erhöhen. Der Anfangszustand ist links dargestellt. Der als Maske dienende Goldnanopartikel (gelb) ist noch auf dem Substrat (blau) vorhanden. Da noch keine Struktur geätzt wurde, sind noch keine partiellen Ladungen vorhanden. Grüne F^- - Ionen ätzen das Substrat, während rote CF_3^+ - Ionen für eine Passivierungsschicht sorgen. Diese wird jedoch von blauen O^- - Radikalen schnell wieder entfernt. Dadurch tritt wieder sehr starke Lochbildung unterhalb des Goldnanopartikels auf. Hat sich dieses Loch ausgebildet, herrschen am Ort der Vertiefung die Bedingungen, wie sie rechts dargestellt sind. Die Wände des Loches werden aufgrund der negativen Partialladung verstärkt passiviert, während die Sauerstoffradikale und die F^- - Ionen in die Mitte der Vertiefung gelenkt werden.

Die Zugabe von Sauerstoff führt zu Beginn des Ätzprozesses zu einer verringerten Passivierung. Dadurch tritt an der Spitze der Strukturen wieder eine sehr starke Lochbildung auf. An den Rändern des auftretenden Loches entsteht ab einer bestimmten Tiefe wieder eine negative Partialladung (*differential charging*). Die Ränder der Vertiefung sind sehr schmal verglichen mit der Oberseite der säulenförmigen Strukturen (vgl. Abbildung 113 mit Abbildung 75). Dies verstärkt den Effekt der negativen Partialladung und verhindert einen Angriff der negativ geladenen Sauerstoff- und Fluorradikale. Andererseits findet durch diese negative Partialladung eine verstärkte Passivierung durch positiv geladene CF_3^+ - Ionen statt.

Aufgrund des im Vergleich zum vorherigen Prozess stark verringerten Argonanteils wird die Passivierungsschicht außerdem weniger stark durch physikalisches Ätzen angegriffen. Dies führt insgesamt zu einer wesentlich stärkeren Passivierung an den Lochrändern auf der Oberseite der hyperboloiden Strukturen, während das Zentrum des Loches nach wie vor geätzt wird. Jedoch ist die Ätzrate bei sehr kleinen Strukturabständen geringer (RIE-lag [119]). Somit wird das Loch an der Oberseite ab einer bestimmten Tiefe nur noch sehr langsam geätzt und die hyperboloide Struktur bleibt im unteren Teil massiv und wird nicht völlig ausgehöhlt. Insgesamt entstehen so Strukturen mit einem hohen Aspektverhältnis, aber einem tiefen Loch im Zentrum, wie in Abbildung 113 gezeigt.

Die hyperboloide Form der erzeugten Strukturen ist schematisch in Abbildung 111 und die realen Strukturen sind in elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 113 und 114 gezeigt. Nachteilig an diesem Prozess ist, dass sich wieder ein Loch auf der Oberseite der Struktur ausbildet. Da die Oberseite aber in einem späteren Prozessschritt abgebrochen wird, ist dies für die optischen Eigenschaften der Strukturen unerheblich.

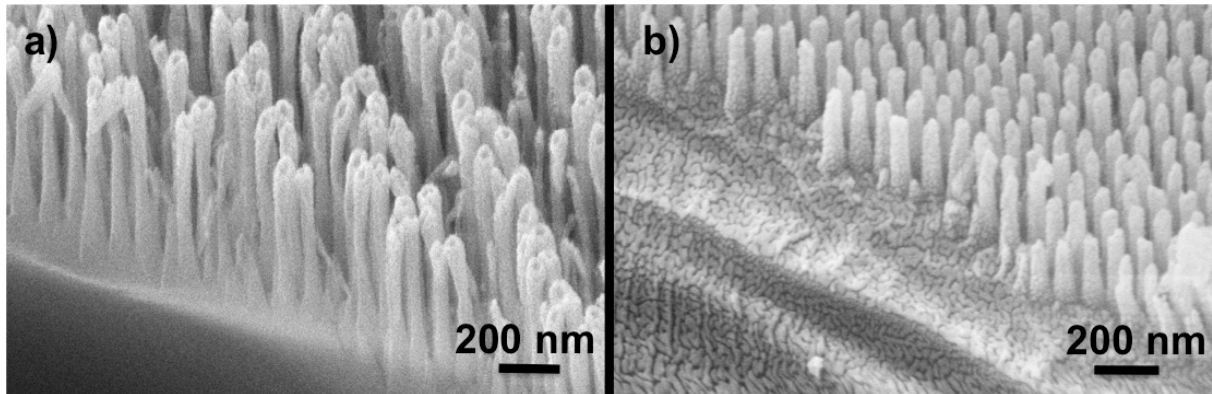


Abbildung 113: verstärkte Lochbildung bei anderer Plasmazusammensetzung. In diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind Mottenaugenstrukturen unter einem Betrachtungswinkel von 45° gezeigt. Die Strukturen in Bild a) sind mit verringertem Argongehalt nach dem Prozess für konusförmige Mottenaugenstrukturen (Kapitel 5.4) hergestellt. Bild b) zeigt Mottenaugenstrukturen, die nach dem Prozess für säulenförmige Mottenaugenstrukturen (Kapitel 5.3) hergestellt sind. Die verstärkte Lochbildung an der Spitze der Strukturen ist im Falle von a) zu sehen.

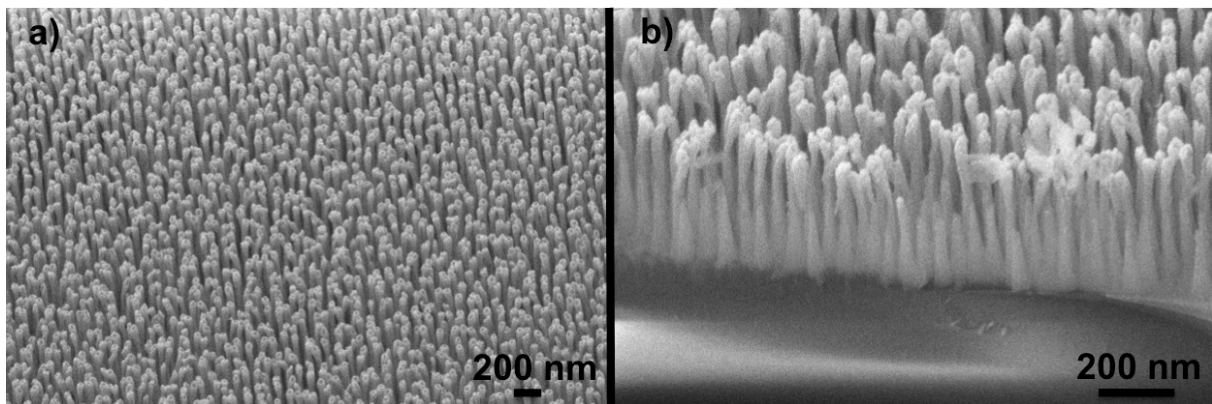


Abbildung 114: Hyperboloide Mottenaugenstrukturen. Hier sind elektronenmikroskopische Aufnahmen unter einem 45° Winkel gezeigt. Bild a) zeigt eine Übersichtsaufnahme. Bild b) zeigt Strukturen am Rande eines Kratzers, der mit einer Diamantspitze verursacht wurde. Einige Strukturen sind durch die mechanische Belastung bereits abgebrochen. Dabei zeigen die verbleibenden Strukturen eine deutlich konusförmige Geometrie.

Die Ausübung von mechanischem Stress führt zum Abbrechen der Strukturen an ihrer schwächsten Stelle (Abbildung 115). Diese ist in etwa in der Mitte der hyperbolischen Strukturen. Um auf einer großen Fläche solch eine mechanische Belastung auszuüben, ohne die untere Strukturhälfte zu beschädigen, wurde eine Ultraschallbehandlung verwendet. Hierzu wurden die Strukturen für 10 Minuten im Ultraschallbad mit Ethanol behandelt.

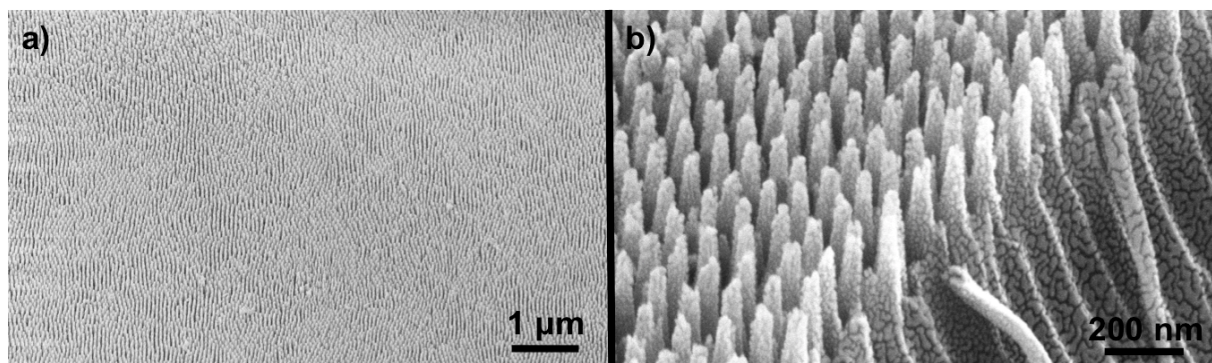


Abbildung 115: konische Mottenaugenstrukturen. Diese elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen in a) eine Übersichtsaufnahme von Strukturen unter einem Winkel von 45° nach der Ultraschallbehandlung. Offensichtlich sind alle Spitzen während der Ultraschallbehandlung abgebrochen. In b) ist eine Nahaufnahme derselben Strukturen ebenfalls unter einem 45° Winkel gezeigt. Um die Form der Strukturen deutlicher herauszuarbeiten wurde wiederum ein Kratzer durch eine Diamantspitze verursacht. Die obige Aufnahme ist am Rande dieser Kratzer entstanden.

5. Mottenaugenstrukturen

Der Abstand der erzeugten Strukturen entspricht dem Abstand der einzelnen Goldnanopartikeln von 85 nm \pm 12 nm. Die Höhe der Mottenaugenstrukturen beträgt 250 nm \pm 38 nm und der Durchmesser an der Kegelspitze beträgt 28 nm \pm 4 nm. Dies entspricht einer Reduktion des Durchmesser um 35 %, verglichen mit dem Durchmesser von 43 nm \pm 4 nm, den die im vorigen Kapitel vorgestellten säulenförmigen Strukturen besitzen. Zusammen mit dem Basisdurchmesser von 69 nm \pm 7 nm ergibt sich ein Öffnungswinkel von 4,7°.

5.4.2 Transmissionsmessungen

Um die unterschiedliche optische Wirkung von säulenförmigen und konusförmigen Mottenaugenstrukturen zu zeigen, wurde die Transmission beider Strukturen gemessen und verglichen. Konusförmige MOES zeigen wie erwartet aufgrund von Streueffekten durch eine breitere Höhenverteilung eine schlechtere Wirkung im ultravioletten Bereich. Sie weisen aber kein Interferenzmuster, wie es im Falle von säulenförmigen Strukturen vorhanden ist, auf und sind in einem wesentlich breiteren Wellenlängenbereich wirksam. Diese breitbandige Wirkung der konusförmigen Strukturen ist zusammen mit einer Quarzglasmessung und einer kommerziellen Beschichtung (Thorlabs, München. Quarzglasfenster WG41050-A mit Breitband AR-Beschichtung) in Abbildung 116 gezeigt. Über einen Bereich von 220 nm bis 900 nm wurde eine Transmission von über 98% mit einem Maximum von 99,8% erzielt. Dabei erstreckt sich die antireflektive Wirkung bis in den Infraroten Bereich, so dass selbst bei einer Wellenlänge von 2 μm noch eine Steigerung der Transmission von annähernd 2% im Vergleich zu unstrukturiertem Quarz möglich ist. In Abbildung 116 ist die Transmission von säulenförmigen MOES verglichen mit konusförmigen MOES dargestellt und in Abbildung 117 ist die Transmission von konusförmigen MOES verglichen mit einer kommerziellen Antireflexbeschichtung und einem unbehandelten Substrat gezeigt.

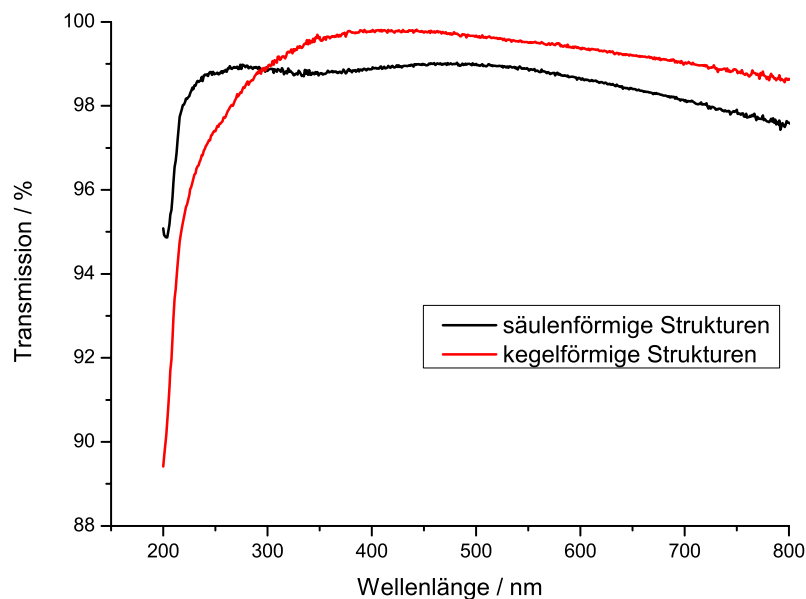


Abbildung 116: Vergleich kegelförmiger mit säulenförmigen Mottenaugenstrukturen. Hier sind die deutlichen Unterschiede zwischen kegelförmigen und säulenförmigen Mottenaugenstrukturen zu sehen. Kegelförmige Strukturen zeigen kein Interferenzmuster und besitzen bei einer etwas höheren Transmission eine breitbandigere Wirkung. Jedoch fällt ihre Effizienz bei kürzeren Wellenlänge aufgrund von Streuung schnell ab.

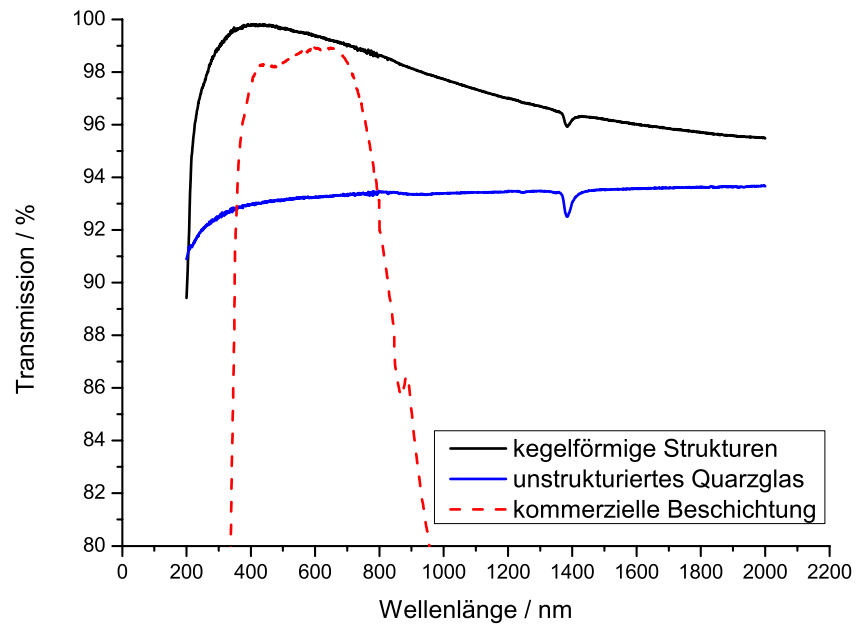


Abbildung 117: Transmission kegelförmiger Mottenaugenstrukturen im Vergleich mit einer kommerziellen Beschichtung. Hier ist deutlich die Erhöhung der Transmission durch kegelförmige Mottenaugenstrukturen über einen sehr breiten Wellenlängenbereich zu sehen. Der entspiegelte Bereich ist wesentlich größer als bei einer kommerziellen Beschichtung und auch die maximale Wirkung ist höher. Der Einbruch in der Messung um 1400 nm stammt von einer Absorptionsbande des Quarzglases.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden durch einen im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Prozess aus Ätz- und Passivierungsschritten antireflektive, säulenförmige Mottenaugenstrukturen auf Quarzglas hergestellt. Hierzu wurde zuerst eine Maske aus Goldnanopartikeln mittels BCML auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wurden mit einem zweistufigen Prozess im reaktiven Ionenätz Mottenaugenstrukturen erzeugt. Dieser Prozess ermöglicht erst die Herstellung von Mottenaugenstrukturen mit geeigneter Geometrie und genügend großem Aspektverhältnis. Die Höhe der erzeugten Strukturen ist von 100 nm bis 400 nm variierbar. Durch einen auf das jeweilige Substrat angepassten Beschichtungsprozess konnten nicht nur plane Substrate, sondern sowohl verschiedene Gitterstrukturen (binäres und blaze Profil) sowie Linsen und verschiedene Mikrolinsenarrays mit MOES versehen werden.

Vorteile von Mottenaugenstrukturen liegen vor allem in ihrer beinahe winkelunabhängigen Wirkung und ihrer Anwendbarkeit im UV-Bereich. Beides konnte durch Transmissionsmessungen an den hier erzeugten Strukturen bestätigt werden. Das Transmissionsmaximum der Strukturen kann durch Anpassung der Gesamtätzzeit sehr exakt an die gewünschte Zielwellenlänge angepasst werden. Transmissionsmessungen an flachen Substraten ergeben eine Erhöhung der Transmission um mehr als 6% (248 nm) verglichen mit einer unstrukturierten Probe. Um die Wirksamkeit von Mottenaugenstrukturen auf optischen Elementen zu zeigen, wurden ebenfalls Transmissionsmessungen durchgeführt. Dabei sind die Ergebnisse von Mottenaugenstrukturen auf optischen Elementen mit jenen von planen Substraten vergleichbar. Unter anderem haben Messungen an Linsen eine stärkere Entspiegelungswirkung als bei bestimmten kommerziell erhältlichen Beschichtungen ergeben. Ebenso wurde der Einfluss säulenförmiger MOES auf den kritischen Winkel, unter dem Totalreflexion auftritt, untersucht. Hierbei zeigt sich, dass dieser von ca. 40° auf ca. 46° ansteigt.

Zur theoretischen Beschreibung dienten RCWA-Simulationen. Dabei wurden säulenförmige Strukturen mit einem Supergaussprofil angenommen. Es zeigt sich, dass sich bei einer solchen Geometrie Interferenzeffekte ausbilden, die zu Minima und Maxima in der Transmission führen. Deren Position ist von der Strukturhöhe abhängig. Hierbei ist aber eine homogene Strukturhöhe wichtig, um Streuverluste zu vermeiden. Schwankungen im lateralen Abstand führen ebenfalls zu Streuverlusten. Die Ergebnisse dieser Simulationen stimmen mit Transmissionsmessungen an realen Mottenaugenstrukturen gut überein.

Um auch eine breitbandige Entspiegelung mit Mottenaugenstrukturen zu erreichen, wurden kegelförmige Strukturen hergestellt. Aufgrund der kleinen Dimensionen der als Maske verwendeten Nanopartikel ist dies in einem klassischen Ätzprozess schwierig. Deshalb wurde hierzu eine neue Methode entwickelt. Dazu wurde der Ätzprozess modifiziert, um Strukturen mit einer hyperboloiden Form und hohem Aspektverhältnis zu erzielen. Diese Strukturen wurden dann mit einer Ultraschallbehandlung an ihrer schwächsten Stelle, ungefähr in der Mitte, abgebrochen. Die resultierenden Mottenaugenstrukturen besitzen die gewünschte kegelförmige Form und zeigen eine deutlich breitbandigere Entspiegelungswirkung.

5.6 Materialien und Methoden

Mottenaugenstrukturen auf ebenen Substratgeometrien:

Sofern nicht explizit im Text erwähnt, wurden alle Strukturen aus Kapitel 5.2.2 mit dem Ätzprozess zur Herstellung säulenartiger Strukturen hergestellt. Alle in Kapitel 5.2.3 gezeigten Strukturen wurden, sofern nicht ebenfalls explizit im Text erwähnt, mit dem Ätzprozess zur Erzeugung kegelförmiger Strukturen hergestellt.

Alle in Kapitel 5.2.2 und 5.2.3 gezeigten Strukturen wurden auf Quarzglassubstraten (Suprasil grade A) mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm der Firma Aachner Quarzglas Technologie Heinrich (Aachen) hergestellt.

Vor den weiteren Prozessschritten wurden die verwendeten Substrate in Caro'scher Säure (1 Teil 30% Wasserstoffperoxid, 3 Teile konzentrierte Schwefelsäure) für mindestens 1 h gereinigt. Anschließend wurden die Substrate gründlich mit deionisiertem Wasser ($R > 18 \text{ M}\Omega$) gespült und dann bis zur endgültigen Verwendung in einem Wasserbad gelagert. Vor dem Tauchprozess in die mizellare Blockcopolymerlösung wurden die Substrate mit Stickstoff trockengeblasen.

Zur Herstellung der Maske aus Goldnanopartikeln mittels BCML wurde folgendermaßen vorgegangen:

Polystyrol-*block*-Poly(2)-vinylpyridin, (PS-*b*-P2VP; $M_n(\text{PS})=110000$, $M_n(\text{PVP})=52000$, $M_w/M_n=1.15$; Polymer Source Inc, Montreal, Kanada) wurde in einer Konzentration von 5 mg/ml in Toluol p.a. (Merck, Darmstadt, Deutschland) gelöst. Anschließend wurde diese Polymerlösung für mindestens 24 h gerührt.

Im nächsten Schritt wurde das Goldsalz $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) in einer dem Beladungsparameter $L=0,45$ (siehe Formel 14) entsprechenden Menge hinzugefügt.

Danach wurde für mindestens weitere 24 h gerührt. Die so hergestellten Lösungen wurden ohne weitere Schritte verwendet.

Um die Substrate mit goldsalzbeladenen Mizellen zu bedecken, wurden die Substrate mittels einer elektromechanischen Vorrichtung in die oben beschriebene Goldlösung eingetaucht und anschließend sofort wieder herausgezogen. Die Eintauch- bzw. Ziehgeschwindigkeit betrug hierbei 12 mm/min

Das Polymer der Mizellen wurde in einem Wasserstoffplasma entfernt, in welchem gleichzeitig auch das Goldsalz zu elementarem Gold reduziert wurde. Hierzu wurde ein Plasmasystem 100 der Firma PVA TePla verwendet. Die Quarzsubstrate wurden für 20 Minuten einem Wasserstoffplasma (150W, 0,4mbar, 20min) ausgesetzt.

Die eigentliche Strukturierung erfolgte in einer RIE-Anlage mit ICP-Modus der Firma Oxford Plasma (Plasmalab 80).

5. Mottenaugenstrukturen

Für die Erzeugung säulenartiger Strukturen wurde folgender Prozess benutzt:

<i>Schritt 1:</i>		<i>Schritt 2:</i>	
Argon:	40 sccm	Argon:	40 sccm
SF ₆ :	40 sccm	CHF ₃ :	40 sccm
Druck:	50 mTorr	Druck:	50 mTorr
RF-Leistung:	120 W	RF-Leistung:	120 W
ICP-Leistung:	0 W	ICP-Leistung:	20 W
Zeit:	60 s	Zeit:	20 s

Die Substrattemperatur wurde konstant auf 20° C gehalten. Je nach gewünschter Strukturtiefe wurden die Schritte 1 und 2 in einer Schleife entsprechend oft wiederholt. Nach dem Ätzprozess erfolgten keine weiteren Verarbeitungsschritte. Dieser Prozess wurde auch für die Herstellung von Mottenaugenstrukturen für die Bestimmung der Totalreflexion genutzt. Dabei wurden 8 Prozessschrittwiederholungen angewandt.

Für die Erzeugung kegelartiger Strukturen wurde folgender Prozess benutzt:

<i>Schritt 1:</i>		<i>Schritt 2:</i>	
Argon:	10 sccm	Argon:	10 sccm
SF ₆ :	40 sccm	CHF ₃ :	40 sccm
O ₂ :	8 sccm		
Druck:	50 mTorr	Druck:	50 mTorr
RF-Leistung:	120 W	RF-Leistung:	120 W
ICP-Leistung:	0 W	ICP-Leistung:	20 W
Zeit:	60 s	Zeit:	20 s

Die Substrattemperatur wurde wiederum konstant auf 20° C gehalten. Die Prozessschleife aus Ätz- und Passivierungsschritt wurde 8 mal durchlaufen.

Anschließend wurden die Substrate für 10 Minuten in einem Ethanolbad (Ethanol p.a., Merck) im Ultraschall behandelt. Dadurch wurden die hyperboloiden Strukturen an ihrem schwächsten Punkt abgebrochen und es entstanden die gewünschten konusförmigen Strukturen.

Mottenaugenstrukturen auf nicht ebenen Substratgeometrien:

Substratreinigung:

siehe Herstellung von Säulenstrukturen

Herstellung der mizellaren Goldlösung:

siehe Herstellung von Säulenstrukturen

Aufbringen der mizellaren Goldsalzlösung:

Für die Bedeckung der Substrate wurden zwei verschiedene Methoden benutzt. Im Falle der binären Gitter, sowie der Blaze-Gitter wurde ein Tauchprozess mit einer

5. Mottenaugenstrukturen

Tauchgeschwindigkeit von 12 mm/s benutzt. Die besten Resultate wurden im Falle der binären Gitter bei einer Eintauchrichtung parallel zur Gitterrichtung erzielt, im Fall des Blazegitters stellte sich eine Eintauchrichtung senkrecht zur Gitterrichtung als vorteilhaft heraus. Außerdem wurde die in Abbildung 88 vermessene Linse, die für einen Wellenlängenbereich von 193 nm optimiert war, ebenfalls tauchbeschichtet. Hierfür wurde eine spezielle Halterung für die Phase der Linse angefertigt. Die Tauchgeschwindigkeit betrug 6 mm/s.

Alle anderen Substrate wurden mit einem Schleuderprozess beschichtet. Dabei wurden folgende Prozesse verwendet:

Im Falle der manuellen Einspritzung wurde ein Schleuderbeschichter WS-400B-6NPP/Lite, der Firma Laurell, (North Wales, USA) benutzt. Die Substratdrehgeschwindigkeit betrug 5000 rpm. Direkt nach Erreichen der vollen Drehzahl wurden 40 µL mizellare Goldlösung mit einer variablen Pipette „Reaserch“ (Eppendorf, Wesseling-Berzdorf) eingespritzt. Die gesamte Drehzeit bis zum Stopp betrug 1 Minute.

Im Falle der automatischen Einspritzung wurde ein Schleuderbeschichter WS-650Hz-23NPP/A2/AR2, der Firma Laurell (North Wales, USA) benutzt. Zuerst wurde das Substrat 3 Minuten bei der Zieldrehgeschwindigkeit getrocknet, anschließend wurde 3,5 Sekunden lang Toluol eingespritzt (Druck: 10 Psi), um das Substrat zu spülen und eine mit Toluol angereicherte Atmosphäre im Schleuderbeschichter zu schaffen. Danach wurde 20 Sekunden gewartet, um dann 1,5 Sekunden lang die mizellare Goldlösung einzuspritzen (Druck 20 Psi). Abschließend wurde eine weitere Minute bei der Zieldrehgeschwindigkeit getrocknet. Die Drehgeschwindigkeit im Falle der Einzellinsen und der Zylinderlinsen auf dem Mikrolinsenarray betrug 6000 rpm. Für die restlichen Linsen des Mikrolinsenarrays wurde eine Drehgeschwindigkeit von 2500 rpm gewählt.

Plasmaprozess:

siehe Säulenstrukturen

Ätzprozess:

Der verwendete Prozess für Quarzglaslinsen entsprach dem zur Erzeugung von Säulenstrukturen entwickelten Prozess. Lediglich die Ätzzeit in Form der Ätzschrittweiterholungen wurde angepasst. Linsen für eine Zielwellenlänge von 325 nm wurden mit 10 Prozessschleifen behandelt und Linsen für eine Zielwellenlänge von 193 nm wurden mit 5 Prozessschleifen behandelt. Für Strukturen auf Mikrolinsenarrays wurden 5,5 Prozessschrittweiterholungen verwendet.

Auf Bor-Kronglaslinsen wurden mit folgendem Prozess Mottenaugenstrukturen erzeugt:

Parameter:	
Argon:	10 sccm
SF ₆ :	10 sccm
O ₂ :	5 sccm
Druck:	5 mTorr
RF-Leistung:	25 W
ICP-Leistung:	300 W
Zeit:	240 s

Auf Details hinsichtlich der Transmissionsmessungen und der durchgeführten Simulationen wird im Text ausführlich eingegangen.

Transmissionsmessungen:

Sofern nicht im Text explizit erwähnt, wurden alle Messungen am MPI MF mit einem Carry 5000 Spektrometer der Firma Varian (Darmstadt) durchgeführt. Alle bei der Carl Zeiss Jena AG vorgenommenen Messungen wurden -sofern nicht anderweitig im Text erwähnt- mit einem Lambda 900 Spektrometer (Perkin Elmer, Rodgau) durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1]. *Platon - Phaidon*. **Meiner**. 2007, Felix Meiner, GmbH.
- [2]. *Dry etching damage of silicon: a review*. **Oehrlein, GS**. Elsevier, 1989, Materials Science and Engineering: B, Vol. 4, pp. 441-450.
- [3]. *Descartes Lehre-Persönlichkeit-Wirkung*. **Cassirer, Ernst**. 2005, Felix Meiner Verlag, GmbH.
- [4]. *Eine zeitkritische Würdigung der medizinischen Schriften des Dichter-Philosophen Friedrich von Schiller und seiner Ansichten zum Dualismus von Leib und Seele*. **Gerdess, H**. Springer, 2008 , Medizinische Klinik, Vol. 103, pp. 363-368.
- [5]. *Materials challenges for ITER-Current status and future activities*. **Barabash, V**. Elsevier, 2007 , Journal of Nuclear Materials, Vol. 367, pp. 21-32.
- [6]. *Imparting size, shape, and composition control of materials for nanomedicine*. **Euliss, LE, et al**. Royal Society of Chemistry, 2006 , Chemical Society Reviews, Vol. 35, pp. 1095-1104.
- [7]. *Observation of a single atom in a magneto-optical trap*. **Hu, Z and Kimble, HJ**. OSA, 1994 , Optics letters, Vol. 19, p. 1888.
- [8]. *The force needed to move an atom on a surface*. **Ternes, M, et al**. AAAS, 2008 , Science, Vol. 319, p. 1066.
- [9]. *Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography*. **Xie, XN, et al**. Elsevier, 2006 , Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 54, pp. 1-48.
- [10]. *Of life cycles real and imaginary: The unexpectedly long old age of optical lithography*. **Henderson, R**. Elsevier, 1995 , Research Policy, Vol. 24, pp. 631-643.
- [11]. *Self-assembled biomimetic antireflection coatings*. **Linn, NC, et al**. 2007 , Applied Physics Letters, Vol. 91, p. 101108. 00036951.
- [12]. *Extreme ultraviolet lithography: overview and development status*. **Silverman, PJ**. 2005 , Journal of Microlithography, Microfabrication, and Microsystems, Vol. 4, p. 011006.
- [13]. *Advanced optical lithography development, from UV to EUV*. **Fay, B**. Elsevier, 2002 , Microelectronic Engineering, Vol. 61, pp. 11-24.
- [14]. *Extreme ultraviolet light sources for use in semiconductor lithography—state of the art and future development*. **Stamm, U**. IOP Publishing, 2004 , Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 37, p. 3244.
- [15]. *Moore's law: the future of Si microelectronics*. **Thompson, SE and Parthasarathy, S**. Elsevier, 2006 , Materials Today, Vol. 9, pp. 20-25.
- [16]. *Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput*. **Chou, SY and Krauss, PR**. 1-4, Elsevier, 1997 , Microelectronic Engineering, Vol. 35, pp. 237-240.
- [17]. *“Millipede”—an AFM data storage system at the frontier of nanotribology*. **Dürig, U, et al**. Springer, 2000 , Tribology Letters, Vol. 9, pp. 25-32.
- [18]. *5-axis micro milling machine for machining micro parts*. **Bang, Y, Lee, K and Oh, S**. Springer, 2005 , The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 25, pp. 888-894.

- [19]. *Deep X-ray Lithography for the Production of three-dimensional Microstructures from Metals, Polymers and Ceramics*. **Ehrfeld, W and Lehr, H.** 1995 , Radiation Physics and Chemistry, Vol. 45, pp. 349-365.
- [20]. *E-beam lithography: a suitable technology for fabrication of high-accuracy 2D and 3D surface profiles*. **Kley, EB and Schnabel, B.** 1995 , Proceedings of SPIE, Vol. 2640, p. 71.
- [21]. *Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond*. **Stein, A and Schrodén, RC.** Elsevier, 2001 , Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 5, pp. 553-564.
- [22]. *Electrophoretic deposition to control artificial opal growth*. **Holgado, M, et al.** 1999 , Langmuir, Vol. 15, pp. 4701-4704. 1520-5827.
- [23]. *Compatibilizing A/B blends with AB diblock copolymers: Effect of copolymer molecular weight*. **Israels, R, et al.** 1995 , The Journal of Chemical Physics, Vol. 102, p. 8149.
- [24]. *Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures*. **Whitesides, GM, Mathias, JP and Seto, CT.** AAAS, 1991 , Science, Vol. 254, p. 1312.
- [25]. *Bionics: Biological insight into mechanical design*. **Dickinson, MH.** National Acad Sciences, 1999 , Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 96, p. 14208.
- [26]. *Methodology for product design based on the study of bionics*. **Junior, WK and Guanabara, AS.** Elsevier, 2005 , Materials & Design, Vol. 26, pp. 149-155.
- [27]. *Chaotic neural networks*. **Aihara, K, Takabe, T and Toyoda, M.,** Elsevier, 1990 , Physics Letters A, Vol. 144, pp. 333-340.
- [28]. *A corneal nipple pattern in insect compound eyes*. **Bernhard, C.G and W.H.Miller.** 1962, Acta Physiol. Scand., Vol. 56, pp. 385–386.
- [29]. *Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces*. **Southwell, WH.** OSA, 1991 , Journal of the Optical Society of America A, Vol. 8, pp. 549-553.
- [30]. *Antireflection surfaces in silicon using binary optics technology*. **Motamedi, ME, Southwell, WH and Gunning, WJ.** Optical Society of America, 1992 , Applied optics, Vol. 31, pp. 4371-4376.
- [31]. *Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light*. **Lalanne, P and Morris, GM.** Institute of Physics Publishing, 1997 , Nanotechnology, Vol. 8, pp. 53-56.
- [32]. *Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates*. **Kanamori, Y, Sasaki, M and Hane, K.** OSA, 1999 , Optics letters, Vol. 24, pp. 1422-1424.
- [33]. *Highly corrected close-packed microlens arrays and moth-eye structuring on curved surfaces*. **Baker, KM.** Optical Society of America, 1999 , Applied optics, Vol. 38, pp. 352-356.
- [34]. *Subwavelength antireflection gratings for GaSb in visible and near-infrared wavelengths*. **Kanamori, Y, et al.** 2003 , Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Vol. 42, pp. 4020-4023.
- [35]. *Nanohole-templated organic light-emitting diodes fabricated using laser-interfering lithography: moth-eye lighting*. **Kim, YC and Do, YR.** Optical Society of America, 2005 , Optics Express, Vol. 13, pp. 1598-1603.
- [36]. *High-efficiency nitride-based light-emitting diodes with moth-eye structure*. **Kasugai, H, et al.** Japanese Journal of Applied Physics; 1999, 2005 , JAPANESE JOURNAL OF

- [37]. *Broadband moth-eye antireflection coatings fabricated by low-cost nanoimprinting.* **Chen, Q, et al.** 2009 , Applied Physics Letters, Vol. 94, p. 263118. 00036951.
- [38]. *Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating.* **Forberich, K, et al.** Elsevier, 2008 , Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 7167-7170.
- [39]. *Antireflective subwavelength-structured surfaces with enhanced color properties.* **Päivänranta, B, Heikkilä, N and Kuittinen, M.** OSA, 2007 , Journal of the Optical Society of America A, Vol. 24, pp. 1680-1686.
- [40]. *Plasma Surface Modification of PMMA for Optical Applications.* **Schulz, U, Munzert, P and Kaiser, N.** 2010 1-May, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 24, pp. 1283-1289. 10.1163/016942409X12561252292026. 15685616.
- [41]. *Fabrication of Plasma-induced Polymer Nanograss for a Synthetic Moth-eye Antireflection Nanostructure.* **LEE, K, et al.** 2009, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 55, No. 2, August 2009, pp. 566-571
- [42]. *Broadband antireflective surface-relief structure for THz optics.* **Brückner, C, et al.** Optical Society of America, 2007 , Optics Express, Vol. 15, pp. 779-789.
- [43]. *Antireflective subwavelength structures on crystalline Si fabricated using directly formed anodic porous alumina masks.* **Sai, H, et al.** 2006 , Applied Physics Letters, Vol. 88, p. 201116. 00036951.
- [44]. *Biomimetic antireflective Si nanopillar arrays.* **Xu, H, et al.** Wiley Online Library, 2008 , Small, Vol. 4, pp. 1972-1975.
- [45]. *Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon.* **Sun, CH, Jiang, P and Jiang, B.** 2008 , Applied Physics Letters, Vol. 92, p. 061112. 00036951.
- [46]. *Micro-nanostructured interfaces fabricated by the use of inorganic block copolymer micellar monolayers as negative resist for electron-beam lithography.* **Glass, R, et al.** John Wiley & Sons, 2003 , Advanced Functional Materials, Vol. 13, pp. 569-575.
- [47]. *EL-3: A high throughput, high resolution e-beam lithography tool.* **Moore, RD, et al.** 1981 , Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 19, p. 950.
- [48]. *X-ray lithography.* **Heuberger, A.** Elsevier B.V., 1986 , Microelectronic Engineering, Vol. 5, pp. 3-38. 0167-9317.
- [49]. *Local field enhancement with an apertureless near-field-microscope probe.* **Furukawa, H and Kawata, S.** Elsevier, 1998 , Optics Communications, Vol. 148, pp. 221-224.
- [50]. *Nanoscale resolution in the focal plane of an optical microscope.* **Westphal, V and Hell, SW.** 14, 2005 , Physical Review Letters, Vol. 94, p. 143903. 1079-7114.
- [51]. *New approach to the mass spectroscopy of non-volatile compounds.* **Torgerson, DF, Skowronski, RP and Macfarlane, RD.** Elsevier, 1974 , Biochemical and Biophysical Research Communications, Vol. 60, pp. 616-621.
- [52]. *Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry.* **Raffaelli, A and Saba, A.** John Wiley & Sons, 2003 , Mass spectrometry reviews, Vol. 22, pp. 318-331.
- [53]. *Thermal desorption from hydrogenated and oxygenated diamond (100) surfaces.* **Thomas, RE, Rudder, RA and Markunas, RJ.** 1992 , Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Vol. 10, p. 2451.
- [54]. *Infrared reflection-absorption spectroscopy of adsorbed molecules.* **Hoffmann, FM.** Elsevier, 1983 , Surface Science Reports, Vol. 3, p. 107.

- [55]. *Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation.* **Zhu, XD, Suhr, H and Shen, YR.** APS, 1987 , Physical Review B, Vol. 35, pp. 3047-3050.
- [56]. *Bridging the pressure and materials gaps: High pressure sum frequency generation study on supported Pd nanoparticles.* **Dellwig, T, et al.** 2000 , Physical Review Letters, Vol. 85, pp. 776-779. 1079-7114.
- [57]. *Automated Single-Particle SEM/EDX Analysis of Submicrometer Particles down to 0.1 [mu] m.* **Laskin, A and Cowin, JP.** ACS Publications, 2001 , Anal. Chem, Vol. 73, pp. 1023-1029.
- [58]. *Combined optical tweezers/ion beam technique to tune colloidal masks for nanolithography.* **Vossen, DLJ, et al.** ACS Publications, 2005 , Nano Lett, Vol. 5, pp. 1175-1179.
- [59]. *Colloid monolayers as versatile lithographic masks.* **Burmeister, F, et al.** 1997 , Langmuir, Vol. 13, pp. 2983-2987. 1520-5827.
- [60]. *A novel approach to produce biologically relevant chemical patterns at the nanometer scale: Selective molecular assembly patterning combined with colloidal lithography.* **Michel, R, et al.** 2002 , Langmuir, Vol. 18, pp. 8580-8586. 1520-5827.
- [61]. *Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size.* **AlMawlawi, D, Coombs, N and Moskovits, M.** 1991 , Journal of Applied Physics, Vol. 70, p. 4421.
- [62]. *Optical characterization of anodic aluminum oxide films containing electrochemically deposited metal particles. 1. Gold in phosphoric acid anodic aluminum oxide films.* **Preston, CK and Moskovits, M.** American Chemical Society, 1993 , The Journal of physical chemistry, Vol. 97, pp. 8495-8503.
- [63]. *Wet chemical etching of AlN.* **Mileham, JR, et al.** 1995 , Applied Physics Letters, Vol. 67, p. 1119. 00036951.
- [64]. *Highly anisotropic photoenhanced wet etching of n-type GaN.* **Youtsey, C, Adesida, I and Bulman, G.** 1997 , Applied Physics Letters, Vol. 71, p. 2151. 00036951.
- [65]. *Deep wet etching of fused silica glass for hollow capillary optical leaky waveguides in microfluidic devices.* **Grosse, A, Grewe, M and Fouckhardt, H.** IOP Publishing, 2001 , Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 11, p. 257.
- [66]. *Sub-ångstrom resolution using aberration corrected electron optics.* **Batson, PE, Dellby, N and Krivanek, OL.** Nature Publishing Group, 2002 , Nature, Vol. 418, pp. 617-620. 1476-4687.
- [67]. *Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice.* **Nellist, PD, et al.** AAAS, 2004 , Science, Vol. 305, p. 1741.
- [68]. *In situ atomic force microscopy imaging of adsorbed block copolymer micelles.* **Hamley, IW, Connell, SD and Collins, S.** 2004 , Macromolecules, Vol. 37, pp. 5337-5351. 1520-5835.
- [69]. *Ordered deposition of inorganic clusters from micellar block copolymer films.* **Spatz, JP, et al.** 2000 , Langmuir, Vol. 16, pp. 407-415. 1520-5827.
- [70]. *atomic force microscopy.* **G Binnig, CF Quate.** 1986 25-May, Physical Review Letters, Vol. 56, pp. 930-933. 1079-7114.
- [71]. *A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences.* **Jalili, N and Laxminarayana, K.** Elsevier, 2004 , Mechatronics, Vol. 14, pp. 907-945.

- [72]. *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces.* **Ohnesorge, F and Binnig, G.** AAAS, 1993 , Science, Vol. 260, p. 1451.
- [73]. *Assessing the flexibility of intermediate filaments by atomic force microscopy.* **Mücke, N, et al.** Elsevier, 2004 , Journal of molecular biology, Vol. 335, pp. 1241-1250.
- [74]. *Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy: A model investigation.* **Winkler, RG, et al.** APS, 1996 , Physical Review B, Vol. 54, pp. 8908-8912.
- [75]. *Mineralization of gold nanoparticles in a block copolymer microemulsion.* **Spatz, JP, Mößmer, S and Möller, M.** John Wiley & Sons, 2006 , Chemistry-A European Journal, Vol. 2, pp. 1552-1555.
- [76]. *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications.* **Butt, HJ, Cappella, B and Kappl, M.** Elsevier, 2005 , Surface Science Reports, Vol. 59, pp. 1-152.
- [77]. *Cooperativity in adhesion cluster formation during initial cell adhesion.* **Selhuber-Unkel, C, et al.** Elsevier, 2008 , Biophysical journal, Vol. 95, pp. 5424-5431.
- [78]. *Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by x-ray photoelectron spectroscopy.* **Wagner, CD, Gale, LH and Raymond, RH.** ACS Publications, 1979 , Analytical Chemistry, Vol. 51, pp. 466-482.
- [79]. *Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy.* **Proctor, A and Sherwood, PMA.** ACS Publications, 1982 , Analytical Chemistry, Vol. 54, pp. 13-19.
- [80]. *Nanostructured Functional Materials.* **Lohmüller, Theobald.** 2008, Dissertation, Universität Heidelberg, pp. 1-139.
- [81]. *Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by X-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss-spectroscopy.* **Grundner, M and Jacob, H.** Springer, 1986 , Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol. 39, pp. 73-82.
- [82]. *Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules* 1.* **Reilman, RF, Msezane, A and Manson, ST.** Elsevier, 1976 , Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 8, pp. 389-394.
- [83]. *About the use of electron energy-loss spectroscopy for chemical mapping of thin foils with high spatial resolution.* **Jeanguillaume, C, Trebbia, P and Colliex, C.** Elsevier, 1978 , Ultramicroscopy, Vol. 3, pp. 237-242.
- [84]. *Electron energy-loss spectroscopy in the TEM.* **Egerton, RF.** Institute of Physics Publishing, 2009 , Reports on Progress in Physics, Vol. 72, p. 016502.
- [85]. *Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance.* **Kataoka, K, Harada, A and Nagasaki, Y.** Elsevier, 2001 , Advanced drug delivery reviews, Vol. 47, pp. 113-131.
- [86]. *Ion-stabilized block copolymer micelles: film formation and intermicellar interaction.* **Spatz, JP, Sheiko, S and Moller, M.** 1996 , Macromolecules, Vol. 29, pp. 3220-3226. 1520-5835.
- [87]. *Forces affecting the substrate in resonant tapping force microscopy.* **Spatz, JP, et al.** 1995 , Nanotechnology, Vol. 6, pp. 40-44.
- [88]. *Patterning with block copolymer thin films.* **Segalman, RA.** Elsevier, 2005 , Materials Science and Engineering: R: Reports, Vol. 48, pp. 191-226.
- [89]. *Block copolymer thermodynamics: theory and experiment.* **Bates, FS and Fredrickson, GH.** Annual Reviews, 1990 , Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 41, pp. 525-557.

- [90]. *Size-and Support-Dependent Electronic and Catalytic Properties of Au⁰/Au³⁺ Nanoparticles Synthesized from Block Copolymer Micelles*. **Cuenya, BR, et al.** 2003 , Journal of the American Chemical Society, Vol. 125, pp. 12928-12934.
- [91]. *Bimodal arrays of two types of nanoparticles by mixtures of diblock copolymer micelles*. **Chang, JJ, et al.** Royal Society of Chemistry, 2009 , Journal of Materials Chemistry, Vol. 19, pp. 1621-1625.
- [92]. *Block copolymer micelle nanolithography on non-conductive substrates*. **Glass, R, et al.** Institute of Physics Publishing, 2004 , New Journal of Physics, Vol. 6, p. 101.
- [93]. *Cell spreading and focal adhesion dynamics are regulated by spacing of integrin ligands*. **Cavalcanti-Adam, EA, et al.** Elsevier, 2007 , Biophysical journal, Vol. 92, pp. 2964-2974.
- [94]. *Charging of pattern features during plasma etching*. **Arnold, JC and Sawin, HH.** 1991 , Journal of Applied Physics, Vol. 70, p. 5314.
- [95]. *Micro-Nanostructured Protein Arrays: A Tool for Geometrically Controlled Ligand Presentation*. **Aydin, D, et al.** 2009 , Small, Vol. 5, pp. 1014-1018. 16136829.
- [96]. *Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymers*. **Leibler, L, Orland, H and Wheeler, JC.** 1983 , The Journal of Chemical Physics, Vol. 79, p. 3550.
- [97]. *Evolution of block copolymer micellar size and structure evidenced with cryo electron microscopy*. **Esselink, FJ, Dormidontova, E and Hadziioannou, G.** 1998 , Macromolecules, Vol. 31, pp. 2925-2932. 1520-5835.
- [98]. *Etching submicrometer trenches by using the Bosch process and its application to the fabrication of antireflection structures*. **Chang, C, et al.** IOP Publishing, 2005 , Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 15, p. 580.
- [99]. *Photoinduced formation of small gold particles in silica gels*. **Tanahashi, I and Tohda, T.** John Wiley & Sons, 1996 , Journal of the American Ceramic Society, Vol. 79, pp. 796-798.
- [100]. *Block copolymer theory. III. Statistical mechanics of the microdomain structure*. **Helfand, E.** 1975 , Macromolecules, Vol. 8, pp. 552-556. 1520-5835.
- [101]. *Entropic corrections to the Flory-Huggins theory of polymer blends: architectural and conformational effects*. **Fredrickson, GH, Liu, AJ and Bates, FS.** 1994 , Macromolecules, Vol. 27, pp. 2503-2511. 1520-5835.
- [102]. *Block copolymer micelles*. **Gohy, JF.** Springer, 2005 , Block Copolymers II, pp. 65-136.
- [103]. *Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt*. **Matsen, MW and Schick, M.** 1994 , Physical Review Letters, Vol. 72, pp. 2660-2663. 1079-7114.
- [104]. *Self-assembled nano-bioreactor from block ionomers with elevated and stabilized enzymatic function*. **Kawamura, A, et al.** ACS Publications, 2007 , Bioconjugate Chem, Vol. 18, pp. 1555-1559.
- [105]. *Micellar Nanoreactors-Preparation and Characterization of Hexagonally Ordered Arrays of Metallic Nanodots*. **Kästle, G, et al.** John Wiley & Sons, 2003 , Advanced Functional Materials, Vol. 13, pp. 853-861.
- [106]. *Cavitated block copolymer micellar thin films: lateral arrays of open nanoreactors*. **Boontongkong, Y and Cohen, RE.** 2002 , Macromolecules, Vol. 35, pp. 3647-3652. 1520-5835.

- [107]. *Influence of metalation on the morphologies of poly (ethylene oxide)-block-poly (4-vinylpyridine) block copolymer micelles.* **Sidorov, SN, et al.** 2004 , Langmuir, Vol. 20, pp. 3543-3550. 1520-5827.
- [108]. *Solution behavior of poly (styrene)-block-poly (2-vinylpyridine) micelles containing gold nanoparticles.* **Mossmer, S, et al.** 2000 , Macromolecules, Vol. 33, pp. 4791-4798. 1520-5835.
- [109]. *Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy.* **Brinker, CJ, et al.** 1999 , Advanced Materials, Vol. 11, pp. 579-585. 15214095.
- [110]. *Adsorption of block-copolymer micelles from a selective solvent.* **Meiners, JC, et al.** 1997 , Macromolecules, Vol. 30, pp. 4945-4951. 1520-5835.
- [111]. *Effect of water absorption on the residual stress in fluorinated silicon-oxide thin films fabricated by electron-cyclotron-resonance plasma-enhanced chemical-vapor deposition.* **Kim, SP, et al.** 2001 , Applied Physics Letters, Vol. 79, p. 185. 00036951.
- [112]. *The energy balance at substrate surfaces during plasma processing.* **Kerstena, H, et al.** Elsevier, 2001, Vacuum, Vol. 63, pp. 385-431.
- [113]. *Microwave plasma etching.* **Suzuki, K, Ninomiya, K and Mishimatsu, S.** 10-11, Elsevier, 1984 , Vacuum, Vol. 34, pp. 953-957.
- [114]. *A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology.* **Jansen, H, et al.** IOP Publishing, 1996 , Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 6, pp. 14-28.
- [115]. *Plasma Etch Anisotropy—Theory and Some Verifying Experiments Relating Ion Transport, Ion Energy, and Etch Profiles.* **Zarowin, CB.** 1983 , Journal of the Electrochemical Society, Vol. 130, p. 1144.
- [116]. *Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro-and nano-technologies.* **Cardinaud, C, Peignon, MC and Tessier, PY.** Elsevier, 2000 , Applied Surface Science, Vol. 164, pp. 72-83.
- [117]. *Balancing the etching and passivation in time-multiplexed deep dry etching of silicon.* **Blauw, MA, Zijlstra, T and Van Der Drift, E.** 2001 , Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Vol. 19, p. 2930.
- [118]. *Metamaterials and negative refractive index.* **Smith, DR, Pendry, JB and Wiltshire, MCK.** AAAS, 2004 , Science, Vol. 305, p. 788.
- [119]. *Deep anisotropic etching of silicon.* **Aachboun, S and Ranson, P.** 1999 , Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Vol. 17, p. 2270.
- [120]. *Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications.* **Petasch, W, et al.** Elsevier, 1997 , Surface and Coatings Technology, Vol. 97, pp. 176-181.
- [121]. *Fabrication of polymer micro/nano-hybrid lens array by microstructured anodic aluminum oxide (AAO) mold.* **Lee, BK, Cha, KJ and Kwon, TH.** Elsevier, 2009 , Microelectronic Engineering, Vol. 86, pp. 857-860.
- [122]. *In situ x-ray photoelectron spectroscopy analysis of SiO_xF_y passivation layer obtained in a SF₆/O₂ cryoetching process.* **Pereira, J, et al.** 2009 1-Jan, Applied Physics Letters, Vol. 94, p. 071501. 10.1063/1.3085957. 00036951.
- [123]. *Dry etching-based silicon micro-machining for MEMS.* **Rangelow, IW.** Elsevier, 2001 , Vacuum, Vol. 62, pp. 279-291.
- [124]. *Deposition in dry-etching gas plasmas.* **Arai, S, Tsujimoto, K and Tachi, S.** 1992 , Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 31, p. 2011. 0021-4922.

- [125]. *New strategy for preparing thin gold films on modified glass surfaces by electroless deposition.* **Hrapovic, S, et al.** 2003 , Langmuir, Vol. 19, pp. 3958-3965. 1520-5827.
- [126]. *Superhydrophobic to superhydrophilic transitions of sol-gel films for temperature, alcohol or surfactant measurement.* **Shirtcliffe, NJ, et al.** Elsevier, 2007 , Materials Chemistry and Physics, Vol. 103, pp. 112-117.
- [127]. *Exploitation of localized surface plasmon resonance.* **Hutter, E and Fendler, JH.** John Wiley & Sons, 2004 , Advanced Materials, Vol. 16, pp. 1685-1706.
- [128]. *Structural diversity in binary nanoparticle superlattices.* **Shevchenko, EV, et al.** Nature Publishing Group, 2006 , Nature, Vol. 439, pp. 55-59. 1476-4687.
- [129]. *Layer-by-layer growth of binary colloidal crystals.* **Velikov, KP, et al.** 5565, AAAS, 2002 , Science, Vol. 296, p. 106.
- [130]. *Directed self-assembly of two kinds of nanoparticles utilizing monolayer films of diblock copolymer micelles.* **Sohn, BH, et al.** ACS Publications, 2003 , J. Am. Chem. Soc, Vol. 125, pp. 6368-6369.
- [131]. *Ordered Nanoparticle Arrays Synthesized From Self-Assembled Diblock Copolymer.* **Fu, Qiang, et al.** 2009, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1174, pp. 1174-V11-05.
- [132]. *Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces.* **Darhuber, AA, et al.** 2000 , Journal of Applied Physics, Vol. 88, p. 5119.
- [133]. *Crystal Structures of Two-Dimensional Binary Mixtures of Dipolar Colloids in Tilted External Magnetic Fields.* **Chremos, A and Likos, CN.** ACS Publications, 2009 , J. Phys. Chem. B, Vol. 113, pp. 12316-12325.
- [134]. *Block copolymer micelles: Viscoelasticity and interaction potential of soft spheres.* **Buitenhuis, J and Förster, S.** 1997 , The Journal of Chemical Physics, Vol. 107, p. 262.
- [135]. *Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers.* **Grünberg, P, et al.** 1986 , Physical Review Letters, Vol. 57, pp. 2442-2445. 1079-7114.
- [136]. *Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles.* **Sun, S.** John Wiley & Sons, 2006 , Advanced Materials, Vol. 18, pp. 393-403.
- [137]. *Tunable magnetic arrangement of iron oxide nanoparticles in situ synthesized on the solid substrate from diblock copolymer micelles.* **Yun, SH, et al.** 2005 , Langmuir, Vol. 21, pp. 6548-6552. 1520-5827.
- [138]. *Magnetic properties of nanostructured materials.* **Leslie-Pelecky, DL and Rieke, RD.** 1996 , Chem. Mater, Vol. 8, pp. 1770-1783.
- [139]. *Zur Natur von γ -Fe₂O₃.* **Huber, Jörg.** 2004, Dissertation, Universität Gießen, pp. 1-109.
- [140]. *Surface oxidation state of combustion-synthesized gamma-Fe₂O₃ nanoparticles determined by electron energy loss spectroscopy in the transmission electron* **Jasinski, J, Pinkerton, K and Kennedy, I.** 2005, Sensors and Actuators B. 2005, Vol 109, p. 19-23
- [141]. *Fabrication of micro-optical components in polymer using proton beam micro-machining and modification.* **Bettiol, AA, et al.** Elsevier, 2003 , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 210, pp. 250-255.
- [142]. *High flowability monomer resists for thermal nanoimprint lithography.* **Perez Toralla, K, et al.** Elsevier, 2009 , Microelectronic Engineering, Vol. 86, pp. 779-782.

- [143]. **Schlesinger, M and Paunovic, M.** *Modern electroplating*. JOHN WILEY & SONS, INC. , 2000.
- [144]. *Controlled photochemical particle growth in two-dimensional ordered metal nanoparticle arrays*. **Härtling, T, et al.** IOP Publishing, 2010 , Nanotechnology, Vol. 21, p. 145309.
- [145]. *In situ XAFS studies of au particle formation by photoreduction in polymer solutions*. **Harada, M and Einaga, H.** 2007, Langmuir. 1520-5827.
- [146]. *Shape-controlled synthesis of gold nanoprism and nanoperiwinkles with pronounced electrocatalytic activity*. **Jena, BK and Raj, CR.** J. Phys. Chem. C **2007**, 111, 15146-15153.
- [147]. *Synthesis of anisotropic gold nanoparticles in a water-soluble polymer*. **Chili, MM and Revaprasadu, N.** Elsevier, 2008 , Materials Letters, Vol. 62, pp. 3896-3899.
- [148]. *A chemical route to sub-wavelength hole arrays in metallic films*. **Quint, S and Pacholski, C.** 2009, Journal of material chemistry, 5906-5908.
- [149]. *Misting-free diamond surface created by sheet electron beam irradiation*. **Oguri, K, et al.** 2001 , Journal of Materials Research(USA), Vol. 16, pp. 553-557.
- [150]. *Self-cleaning particle coating with antireflection properties*. **Zhang, XT, et al.** 2005 , Chem. Mater, Vol. 17, pp. 696-700.
- [151]. *Angular dependence of forward scattering induced by condensate on greenhouse cladding materials*. **Pieters, JG, et al.** Elsevier, 2003 , Agricultural and Forest Meteorology, Vol. 119, pp. 23-36.
- [152]. *Low-rate dynamic and static contact angles and the determination of solid surface tensions*. **Kwok, DY, et al.** Elsevier, 1996 , Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 116, pp. 63-77.
- [153]. *Wettability of silane-treated glass slides as determined from X-ray photoelectron spectroscopy*. **Araujo, Y, et al.** Elsevier, 1995 , Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 176, pp. 485-490.
- [154]. *On the range of applicability of the Wenzel and Cassie equations*. **Nosonovsky, M.** 2007 , Langmuir, Vol. 23, pp. 9919-9920. 1520-5827.
- [155]. *On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces*. **Patankar, NA.** 2003 , Langmuir, Vol. 19, pp. 1249-1253. 1520-5827.
- [156]. *Biophysics: water-repellent legs of water striders*. **Gao, X and Jiang, L.** Nature Publishing Group, 2004 , Nature, Vol. 432, p. 36. 1476-4687.
- [157]. *Underwater breathing: the mechanics of plastron respiration*. **Flynn, MR and Bush, JWM.** Cambridge University Press, 2008 , Journal of Fluid Mechanics, Vol. 608, pp. 275-296.
- [158]. *Self-cleaning and next generation anti-fog surfaces and coatings*. **Howarter, JA and Youngblood, JP.** John Wiley & Sons, 2008 , Macromolecular rapid communications, Vol. 29, pp. 455-466.
- [159]. *Synthesis and characterization of hydrophilic nanocomposite coating on glass substrate*. **Rahimi, A, et al.** John Wiley & Sons, 2006 , Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, pp. 5322-5329.
- [160]. *Interfacial Water Structure at As-Prepared and UV-Induced Hydrophilic TiO₂ Surfaces Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance*. **Uosaki, K, Yano, T and Nihonyanagi, S.** 2004 , The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 108, pp. 19086-19088. 1520-5207.

- [161]. *Hydrocarbon Decomposition on a Hydrophilic TiO₂ Surface by UV Irradiation: Spectral and Quantitative Analysis Using in-Situ XPS Technique*. **Ohtsu, N, et al.** 2009, Langmuir. 1520-5827.
- [162]. *Fine Control of the Wettability Transition Temperature of Colloidal-Crystal Films: From Superhydrophilic to Superhydrophobic*. **Wang, J, et al.** 2006 , Advanced Functional Materials, Vol. 17, pp. 219-225.
- [163]. *Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films*. **Feng, X, et al.** 2004 , J. Am. Chem. Soc, Vol. 126, pp. 62-63.
- [164]. *PROCESS IN CF₄ PLASMA AS A METHOD OF FLUORINE IMPLANTATION*. **Kalisz, M, Beck, R and Ćwil, M.** Elsevier, 2008, Vacuum, Vol 82, 1046-1050.
- [165]. *On reflection of vibrations at the confines of two media between which the transition is gradual*. **Rayleigh, L.** 1879 , Proceedings of the London Mathematical Society, Vol. 1, p. 51.
- [166]. *Interaction between water and fluorine-doped silicon oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. **Yoshimaru, M, Koizumi, S and Shimokawa, K.** 1997 , Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Vol. 15, p. 2915.
- [167]. *Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates*. **Kim, SO, et al.** Nature Publishing Group, 2003 , Nature, Vol. 424, pp. 411-414..
- [168]. *The role of fluorine-containing ultra-thin layer in controlling boron thermal diffusion into silicon*. **Kalisz, M, et al.** 2007 , Journal of Telecommunications and Information Technology, Vol. 3, pp. 25-29.
- [169]. *Surface roughness generated by plasma etching processes of silicon*. **Martin, M and Cunge, G.** 2008 , Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Vol. 26, p. 1281.
- [170]. *Water contact angles of vertically aligned Si nanorod arrays*. **Fan, JG, Tang, XJ and Zhao, YP.** 2004 , Nanotechnology, Vol. 15, pp. 501-504.
- [171]. *Hydrophilic nature of silicate glass surfaces as a function of exposure condition*. **DeRosa, RL, Schader, PA and Shelby, JE.** Elsevier, 2003 , Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 331, pp. 32-40.
- [172]. *XPS and TEM study of new carbon material: N-containing catalytic filamentous carbon*. **Kvon, RI, et al.** Elsevier, 2000 , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 158, pp. 413-416.
- [173]. *Influence of fluorine doping on SiO_xF_y films prepared from a TEOS/O₂/CF₄ mixture using a plasma enhanced chemical vapor deposition system*. **Jeong, SH, et al.** Elsevier, 2003 , Surface and Coatings Technology, Vol. 168, pp. 51-56.
- [174]. *Quantification of surface hydroxides using chemical labeling and XPS*. **Dang, TA, Gnanasekaran, R and Deppe, DD.** John Wiley & Sons, 2004 , Surface and Interface Analysis, Vol. 18, pp. 141-146.
- [175]. *Embedded structure of silicon monoxide in SiO₂ films*. **Chiba, K and Takenaka, Y.** Elsevier, 2008 , Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 2534-2539.
- [176]. *Behavior of fluorine on silicon (100) surfaces etched with NH₄F aqueous solutions*. **Ikeda, M, Iwamoto, S and Nagashima, N.** John Wiley & Sons, 2000 , Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics), Vol. 83, pp. 41-47.
- [177]. *Characterization of stable fluorine-doped silicon oxide film prepared by biased helicon plasma chemical vapor deposition*. **Tamura, T, et al.,** 1996 , Jpn. J. Appl. Phys. Vol, Vol. 35, pp. 2526-2529.

- [178]. *Ab initio Molecular Orbital Study of Water Absorption and Hydrolysis of Chemical Vapor Deposited SiOF Films I*. **Nakasaki, Y, et al.** 1997 , Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 2533-2544.
- [179]. *Calculation of the Reflectivity, Modulated Reflectivity, and Band Structure of GaAs, GaP, ZnSe, and ZnS*. **Walter, JP and Cohen, ML.** APS, 1970 , Physical Review B, Vol. 1, pp. 942-942.
- [180]. *Physical and chemical aspects in the application of thin films on optical elements*. **Guenther, KH.** OSA, 1984 , Applied optics, Vol. 23, pp. 3612-3632.
- [181]. *Materials for optical coatings in the ultraviolet*. **Rainer, F, et al.** OSA, 1985 , Applied optics, Vol. 24, pp. 496-500.
- [182]. *Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition*. **Kennedy, SR and Brett, MJ.** OSA, 2003 , Applied optics, Vol. 42, pp. 4573-4579.
- [183]. *Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies*. **Stavenga, DG, et al.** The Royal Society, 2006 , Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, Vol. 273, p. 661.
- [184]. *Three-Dimensional Invisibility Cloak at Optical Wavelengths*. **Ergin, T, et al.** 2010, Science, Vol. 328, p.337-339.
- [185]. *Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index*. **Valentine, J, et al.** Nature Publishing Group, 2008 , Nature, Vol. 455, pp. 376-379.
- [186]. *Maxwell Garnett Model for Dielectric Mixtures Containing Conducting Particles at Optical Frequencies*. **Koledintseva, MY, et al.** 2006, Progress In Electromagnetics Research, PIER 63, 223–242.
- [187]. *Rigorous Beugungssimulation: Ein Vergleich zwischen RCWA, FDTD und der Finiten Elemente Methode*. **Berger, R, et al.** 2004, DGaO-Proceedings.
- [188]. *Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces*. **Southwell, WH.** OSA, 1991 , Journal of the Optical Society of America A, Vol. 8, pp. 549-553.
- [189]. *Subwavelength antireflection gratings for GaSb in visible and near-infrared wavelengths*. **Kanamori, Y, et al.** 2003 , Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Vol. 42, pp. 4020-4023.
- [190]. *Reduction of reflection losses in ZnGeP using motheye antireflection surface relief structures*. **Aydin, C, et al.** 2002 , Applied Physics Letters, Vol. 80, p. 2242.
- [191]. *Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon*. **San Vicente, G, Morales, A and Gutierrez, MT.** Elsevier, 2001 , Thin Solid Films, Vol. 391, pp. 133-137.
- [192]. *Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications*. **Nostell, P, Roos, A and Karlsson, B.** Elsevier, 1999 , Thin Solid Films, Vol. 351, pp. 170-175.
- [193]. *Stochastic subwavelength structures on poly (methyl methacrylate) surfaces for antireflection generated by plasma treatment*. **Leitel, R, et al.** OSA, 2008 , Applied optics, Vol. 47, pp. 143-146.
- [194]. *Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays*. **Srivastava, S, et al.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells (2010), doi:10.1016/j.solmat.2010.02.033. (in press)
- [195]. *Nanoporous anodized aluminum oxide-coated polycarbonate surface: Tailoring of transmittance and reflection properties*. **Saarikoski, I, Suvanto, M and Pakkanen, TA.** Elsevier, 2008 , Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 8278-8281.

- [196]. *Bioinspired Silica Surfaces with Near-Infrared Improved Transmittance and Superhydrophobicity by Colloidal Lithography*. **Li, Y, et al.** Langmuir. 1520-5827.
- [197]. *Templated biomimetic multifunctional coatings*. **Sun, CH, et al.** 2008 , Applied Physics Letters, Vol. 92, p. 051107.
- [198]. *Simulating different manufactured antireflective sub-wavelength structures considering the influence of local topographic variations*. **Lehr, Dennis, et al.** 2010, submitted.
- [199]. *Biomimetic Interfaces for High-Performance Optics in the Deep-UV Light Range*. **Lohmüller, Theobald, et al.** 2008, Nano Letters, Vol. 8, pp. 1429-1433.
- [200]. *Propagation Characteristics of Ion Acoustic Waves in an Ar/SF₆ Plasma*. **Ryuta, I, et al.** Journal of the Physical Society of Japan Vol. 69, No. 6, June, 2000, pp. 1925-1926
- [201]. *Electrostatic probe measurement of the negative ion fraction in an SF₆ helicon discharge*. **Chabert, P, et al.** Institute of Physics Publishing, 1999 , Plasma Sources Science and Technology, Vol. 8, p. 561.
- [202]. *Simulations of Si and SiO₂ etching in SF₆ + O₂ plasma*. **Knizikevicius, R.** Elsevier, 2009 , Vacuum, Vol. 83, pp. 953-957.
- [203]. *Modeling the plasma chemistry of CF and CHF etching of silicon dioxide, with comparisons to etch rate and diagnostic data*. **Ho, P, et al.** 2001 , Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Vol. 19, p. 2344.
- [204]. *Silicon columnar microstructures induced by an SF₆/O₂ plasma*. **Dussart, R, et al.** IOP Publishing, 2005 , Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 38, p. 3395.
- [205]. *SiO₂/Si selectivity in high density CHF₃/CH₄ plasmas: Role of the fluorocarbon layer*. **Rolland, L, et al.** Elsevier, 2000 , Microelectronic Engineering, Vol. 53, pp. 375-379.
- [206]. *Cross Section Measurements for Electron-Impact Dissociation of CHF₃ into Neutral and Ionic Radicals*. **Goto, M, et al.**, 1994 , Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, pp. 3602-3607.
- [207]. *Observation of inverse reactive ion etching lag for silicon dioxide etching in inductively coupled plasmas*. **Doemling, MF, Rueger, NR and Oehrlein, GS.** 1996 , Applied Physics Letters, Vol. 68, p. 10.
- [208]. *Reactive ion etching of glass for biochip applications: Composition effects and surface damages*. **Thiénot, E, et al.** Elsevier, 2006 , Microelectronic Engineering, Vol. 83, pp. 1155-1158.
- [209]. *Active alignment of replicated microlens arrays on a charge-coupled device imager*. **Gale, MT, et al.** 1997 , Optical Engineering, Vol. 36, p. 1510.
- [210]. *High-resolution digital integral photography by use of a scanning microlens array*. **Erdmann, L and Gabriel, KJ.** OSA, 2001 , Applied optics, Vol. 40, pp. 5592-5599.
- [211]. *Conformal Photoresist Coatings for High Aspect Ratio Features*. **Cooper, K, et al.** 2007 , Proc. IWLPC.
- [212]. *A Parametric Study of Spin Coating over Topography†*. **Gupta, SA and Gupta, RK.** ACS Publications, 1998 , Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 37, pp. 2223-2227.
- [213]. *Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion*. **Goos, F and Hänchen, H.** John Wiley & Sons, 1947 , Annalen der Physik, Vol. 436, pp. 333-346.
- [214]. *Experimental observation of the Imbert-Fedorov transverse displacement after a single total reflection*. **Pillon, F, Gilles, H and Girard, S.** OSA, 2004 , Applied optics, Vol. 43, pp. 1863-1869.

- [215]. *SOI planar photonic crystal fabrication: Etching through SiO₂/Si/SiO₂ layer systems using fluorocarbon plasmas*. **Milenin, AP, et al.** Elsevier B.V., 2005 , Microelectronic Engineering, Vol. 81, pp. 15-21.
- [216]. *Silicon micromachining using a high-density plasma source*. **McAuley, SA, et al.** Institute of Physics Publishing, 2001 , Journal of physics d: applied physics, Vol. 34, pp. 2769-2774.
- [217]. *The Optical Properties of 'Moth Eye' Antireflection Surfaces*. **Wilson, SJ and Hutley, MC.** Taylor & Francis, 1982 , Journal of Modern Optics, Vol. 29, pp. 993-1009.
- [218]. *Excimer laser use for microetching computer-generated holographic structures*. **Vainos, NA, et al.** OSA, 1996 , Applied Optics, Vol. 35, pp. 6304-6319.
- [219]. *Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays*. **Srivastava, S, et al.** Sol. Energy Mater. Sol. Cells (2010), doi:10.1016/j.solmat.2010.02.033. (in press)
- [220]. *The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review*. **Seah, MP.** John Wiley & Sons, 2004 , Surface and Interface Analysis, Vol. 2, pp. 222-239.
- [221]. *A review of SiO etching studies in inductively coupled fluorocarbon plasmas*. **Schaepekens, M and Oehrlein, GS.** 2001 , Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, p. C211.
- [222]. *Quantum ground state and single-phonon control of a mechanical resonator*. **O'Connell, AD, et al.** Nature Publishing Group, 2010 , Nature. 1476-4687.
- [223]. *Silicon micromachining using a high-density plasma source*. **McAuley, SA, et al.** Institute of Physics Publishing, 2001 , Journal of physics d: applied physics, Vol. 34, pp. 2769-2774.
- [224]. *On the Anomalies in Gold Nanoparticles Prepared by Micelle Nanolithography and Their Impact on One-Dimensional Material Synthesis – Role of Substrate, Size Effects and Impurity–*. **Mbenkum, Beri Nsoyani.** 2007, Dissertation, Universität Heidelberg.
- [225]. *The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability*. **Marmur, A.** 9, 2004 , Langmuir, Vol. 20, pp. 3517-3519.
- [226]. *A self-assembly approach to the fabrication of patterned, two-dimensional arrays of microlenses of organic polymers*. **Lu, Y, Yin, Y and Xia, Y.** 1, John Wiley & Sons, 2001 , Advanced Materials, Vol. 13, pp. 34-37.
- [227]. *Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies*. **Liu, N, et al.** Nature Publishing Group, 2007 , Nature materials, Vol. 7, pp. 31-37.
- [228]. *Computer-generated holographic optical tweezer arrays*. **Dufresne, ER, et al.** 2001 , Review of Scientific Instruments, Vol. 72, p. 1810.
- [229]. *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*. **Barth, JV, Costantini, G and Kern, K.** Nature Publishing Group, 2005 , Nature, Vol. 437, pp. 671-679. 1476-4687.
- [230]. *Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae*. **Autumn, K, et al.** National Acad Sciences, 2002 , Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 99, p. 12252.
- [231]. *Handbuch SmartSEM*. **AG, Carl Zeiss Jena.** 2004.
- [232]. http://www.altechna.com/product_details.php?id=869. Zugriff am 23. August 2010 .

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele für biomimetische Anwendungen	10
Abbildung 2: Hochaufgelöste TEM-Aufnahme einer Insel aus Goldatomen.	13
Abbildung 3: Beispiele für Mikro-/Nanostrukturen in der Grundlagenforschung.	15
Abbildung 4: Schematischer Aufbau und Position der Detektoren im REM.	17
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines AFM.	19
Abbildung 6: AFM-Messung mit unpassendem <i>Cantilever</i>	19
Abbildung 7: schematische Übersicht XPS.	20
Abbildung 8: Anwendungsbeispiel für EELS.	21
Abbildung 9: Mizellbildung in Lösung.	23
Abbildung 10: Phasenübergänge von Blockcopolymeren	24
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Tauchbeschichtung.	24
Abbildung 12: Isotrop und anisotrop wirkende Plasmen.	26
Abbildung 13: Aufbau einer ICP-RIE Anlage.	28
Abbildung 14: Schematische Darstellung des RIE-Prozesses im Falle von SiO ₂ .	28
Abbildung 15: Verschiedene mittels BCML hergestellte Binärstrukturen.	31
Abbildung 16: Effekt der Rückzugsgeschwindigkeit.	32
Abbildung 17: Ausbildung unterschiedlicher Morphologien von binären Strukturen.	34
Abbildung 18: Eisenoxid und Goldnanopartikel, mittels BCML hergestellt.	35
Abbildung 19: TEM-Aufnahmen von Gold- und Eisenoxidnanopartikeln.	36

Abbildung 20: EELS-Messung an Eisenoxidnanopartikeln.	36
Abbildung 21: Binäre Strukturen aus Mizellen und Nanopartikeln.	37
Abbildung 22: Verschiedene Morphologien bei binären Strukturen.	37
Abbildung 23: Binäre Struktur mit markierten Mizellen.	38
Abbildung 24: Fresnellinsen.	39
Abbildung 25: Haftungsverbesserung durch kovalente Bindung.	40
Abbildung 26: Gleichmäßige Größengradienten durch Tauchverfahren.	40
Abbildung 27: Ortsaufgelöste Goldnanopartikelvergrößerung.	41
Abbildung 28: Vergrößerung der Goldnanopartikel durch UV-induziertes Wachstum.	42
Abbildung 29: Morphologien bei mehreren Minuten Bestrahlungszeit.	43
Abbildung 30: UV-induzierte stromlose Abscheidung unter einer Lochmaske.	44
Abbildung 31: Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Oberflächenenergie.	49
Abbildung 32: Benetzung im Cassie bzw. im Wenzel Fall.	51
Abbildung 33: Natürliche Nanostrukturierung, die das Benetzungsverhalten ändert.	51
Abbildung 34: Wirkung eines Wasserfilms bzw. von Wassertropfen auf die Lichtpropagation.	52
Abbildung 35: Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf SiO_xF_y -Filme.	54
Abbildung 36: Stochastische Nanostrukturierung eines Quarzglassubstrates.	56
Abbildung 37: AFM-Aufnahmen in der Übersicht.	56
Abbildung 38: AFM-Höhenprofil einer stochastischen Nanostruktur.	57
Abbildung 39: XPS - Übersicht.	57
Abbildung 40: Vergleich einzelner Peaks der XPS-Messung.	59

Abbildung 41: Si2p - Peak der geätzten Probe im Detail.	60
Abbildung 42: F1s - Peak der geätzten Probe im Detail.	61
Abbildung 43: Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf SiF ₂ O ₂ -Filme.	61
Abbildung 44: Aufbau eines stabilen SiO _x F _y -Filmes.	62
Abbildung 45: Oberfläche mit verringerter Nanostrukturierung.	62
Abbildung 46: Antibeschlagseigenschaften einer superhydrophilen Oberfläche.	63
Abbildung 47: Kontaktwinkelmessungen.	63
Abbildung 48: Kontaktwinkeländerung durch Wasserexposition.	64
Abbildung 49: Stabilität superhydrophiler Oberflächen.	64
Abbildung 50: Vereinfachte schematische Darstellung einer konventionellen Antireflexschicht.	70
Abbildung 51: Transmissionskurven verschiedenartiger Beschichtungen.	71
Abbildung 52: Strukturen auf dem Auge einer Motte.	72
Abbildung 53: Simulierte Mottenaugenstrukturen.	73
Abbildung 54: Typischer Herstellungsprozess für Mottenaugenstrukturen.	73
Abbildung 55: Black silicone.	74
Abbildung 56: Supergaussfunktionen unterschiedlicher Ordnung.	75
Abbildung 57: Simulation des Einflusses verschiedener Mottenaugenmorphologien auf das Reflexionsverhalten.	76
Abbildung 58: Simulation des breitbandigen Reflexionsverhaltens.	77
Abbildung 59: Streuverluste durch laterale Abstandsschwankungen.	77
Abbildung 60: Streuverluste durch Höhenschwankungen.	78
Abbildung 61: Simulation im Vergleich zu gemessenen Daten.	78

Abbildung 62: Herstellungsprozess von Mottenaugen mittels BCML.	79
Abbildung 63: Feldlinienverlauf bei einer metallischen Nanopartikelmaske.	80
Abbildung 64: Aspektverhältnis bei kleinen Masken.	80
Abbildung 65: Erste Versuche zur Herstellung von Mottenaugenstrukturen mittels BCML und reaktivem Ionätzen.	80
Abbildung 66: TEM Aufnahme von Goldnanopartikeln.	81
Abbildung 67: Goldnanopartikel als Ätzmaske auf Saphier.	82
Abbildung 68: Abschattungseffekte während des Ätzschrittes.	83
Abbildung 69: Übergang von ätzendem Verhalten zur Abscheidung in einem CHF ₃ -Plasma.	84
Abbildung 70: Schematische Darstellung der verschiedenen Prozessschritte.	84
Abbildung 71: Polymerdeposition durch CHF ₃ .	85
Abbildung 72: XPS-Analyse von Substraten nach dem Ätzen mit verschiedenen Plasmen.	85
Abbildung 73: <i>Differential charging</i> .	87
Abbildung 74: Präferentielles Passivieren und Ätzen.	87
Abbildung 75: Mottenaugenstrukturen - Morphologie.	88
Abbildung 76: Mit unterschiedlichen Ätzzeiten hergestellt Mottenaugenstrukturen.	88
Abbildung 77: Mottenaugenstrukturen in der Seitenansicht.	89
Abbildung 78: Position des Transmissionsmaximums in Abhängigkeit der Prozessdauer.	90
Abbildung 79: Mottenaugenstrukturen, optimiert für verschiedene Zielwellenlängen.	91
Abbildung 80: Transmission und Reflexion von Mottenaugenstrukturen.	91
Abbildung 81: Transmission unter verschiedenen Einfallswinkeln.	92
Abbildung 82: Einspritzposition beim Schleuderbeschichten.	93

Abbildung 83: Homogene Bedeckung der Linsenoberfläche mit Goldnanopartikeln durch Schleuderbeschichtung.	94
Abbildung 84: Mottenaugenstrukturen auf einer BK7-Linse.	95
Abbildung 85: Strukturierte Quarzlinse.	96
Abbildung 86: Passemessung.	96
Abbildung 87: Linse unter starker Beleuchtung.	97
Abbildung 88: Transmissionsmessung verschiedener Linsen mit unterschiedlicher Beschichtung.	98
Abbildung 89: Ortsaufgelöste Transmissionsmessung einer Linse.	99
Abbildung 90: Reflexionsverhalten von Linsen in Abhängigkeit vom Polarwinkel.	99
Abbildung 91: Verschiedene Mikrooptiken.	100
Abbildung 92: Unterschiedlich beschichtete binäre Gitter.	101
Abbildung 93: Mottenaugenstrukturen auf binären Gittern.	101
Abbildung 94: Binäre Gitter mit verschiedenen Gitterperioden.	102
Abbildung 95: Profil eines Blazegitters.	103
Abbildung 96: Blazegitter, mit Goldnanopartikeln bedeckt.	103
Abbildung 97: Mottenaugenstrukturen auf Blazegittern.	104
Abbildung 98: Übersicht Mikrolinsenfelder.	105
Abbildung 99: Mikrolinsen mit kleinem Aspektverhältnis.	106
Abbildung 100: Randeffekte bei Mikrolinsenstrukturen mit höherem Aspektverhältnis.	106
Abbildung 101: Einfluss der Drehgeschwindigkeit während der Schleuderbeschichtung auf die Bedeckung.	107
Abbildung 102: REM-Aufnahme von Mottenaugenstrukturen auf verschiedenen Mikrostrukturen.	108
Abbildung 103: Einfluss der Bedeckung auf die Transmission.	109

Abbildung 104: Transmissionseigenschaften verschiedener Mikrolinsengeometrien.	110
Abbildung 105: Lichtstrahlen beim Durchgang durch ein planes Substrat.	112
Abbildung 106: Strahlengang durch einen Halbzylinder bei einem Einfallswinkel von 0° .	112
Abbildung 107: Totalreflexion bei einem unstrukturierten und einem strukturierten Substrat.	113
Abbildung 108: Größenvergleich Maske - Struktur.	114
Abbildung 109: Krümmung der Seitenwand.	115
Abbildung 110: <i>Notching</i> .	115
Abbildung 111: Effekt des <i>Bowing</i> .	116
Abbildung 112: Vergrößerung des Aspektverhältnisses.	117
Abbildung 113: verstärkte Lochbildung bei anderer Plasmazusammensetzung.	118
Abbildung 114: Hyperboloide Mottenaugenstrukturen.	118
Abbildung 115: konische Mottenaugenstrukturen.	118
Abbildung 116: Vergleich kegelförmiger mit säulenförmigen Mottenaugenstrukturen.	120
Abbildung 117: Transmission kegelförmiger Mottenaugenstrukturen im Vergleich mit einer kommerziellen Beschichtung.	121

Abkürzungsverzeichnis

Abk.	Englisch	Deutsch
AAO	Anodic Aluminium Oxide	anodisches Aluminiumoxid
AFM	Atomic Force Microscope	Rasterkraftmikroskop
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilane	3-Aminopropyltriethoxysilan
AR	Antireflective	antireflexiv
BSE	Backscattered Electrons	rückgestreute Elektronen
CMC	Critical Micelle Concentration	kritische Mizellkonzentration
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie
FDTD	Finite Difference Time Domain	Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich
FEM	Finite Elements Method	Finite Elemente Methode
HAHC	Hydroxylammonium chloride	Hydroxylaminhydrochlorid
ICP	Inductively Coupled Plasma	Induktiv gekoppeltes Plasma
L	Loadingparameter	Ladungsparameter
MLA	Microlense Array	Mikrolinsenarray
MOES	Moth-eye Structure	Mottenaugenstruktur
NIL	Nanoimprintlithography	Nanoimprintlithographie
PAA	Polyacrylic Acid	Polyacrylsäure
PS	Polystyrene	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyridine	Polyvinylpyridin
RCWA	Rigorous Coupled Wave Analysis	--
RF	Radiofrequency	Radiofrequenz
RIE	Reactive Ion Etching	reaktives Ionenätzen
SE	Secondary Electrons	Sekundärelektronen
SEM/REM	Scanning Electronmicroscope	Rasterelektronenmikroskop
SFG	Sum Frequency Generation Spectroscopy	Summenfrequenzspektroskopie
STED	Stimulated Emission Depletion	--
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy	Temperatur-programmierte Desorption
TEM	Transmission Electronmicroscope	Transmissionselektronenmikroskop
UV	Ultraviolett	Ultraviolett
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Photoelektronenspektroskopie

Liste der Publikationen

Patente

DE 10 2009 053 406.7 „Verfahren zur räumlich aufgelösten Vergrößerung von Nanopartikeln auf einer Substratoberfläche“ (2009)

DE 10 2009 060 223.2 „Konusförmige Nanostrukturen auf Substratoberflächen, insbesondere optischen Elementen, Verfahren zu deren Erzeugung sowie deren Verwendung“ (2009)

Zeitschriften

C. Morhard, C. Pacholski, D. Lehr, R. Brunner, M. Helgert, M. Sundermann, J. P. Spatz: *Tailored antireflective biomimetic nanostructures for UV applications*; akzeptiert

D. Lehr, M. Helgert, M. Sundermann, C. Morhard, C. Pacholski, J. P. Spatz, R. Brunner: *Simulating different manufactured antireflective sub-wavelength structures considering the influence of local topographic variations*; eingereicht

T. Lohmüller, D. Aydin, M. Schwieder, C. Morhard, I. Louban and J. P. Spatz: *Nanopatterning by block copolymer micelle nanolithography and related applications*; in Vorbereitung

C. Morhard, C. Pacholski, L. Jeurgens, J. Spatz: *Long Time Stable Antifogging Properties On Glass Due To Surface Modification And Nanostructuring Via A Simple Reactive Ion Etching Method*; in Vorbereitung

C. Morhard, C. Pacholski, V. Srot, P. Salame, J. Spatz: *Non-Closed Packed Ordered Arrays of Au and Fe₂O₃ Nanoparticles Prepared by Sequential Block Copolymer Micelle Nanolithography*; in Vorbereitung

Konferenzbeiträge

C. Morhard, C. Pacholski, D. Lehr, M. Helgert, R. Brunner, J. P. Spatz: *Biomimetic Antireflective Surfaces for Deep-UV Applications*; MRS spring meeting 2010

andere Publikationen

U. Warring, M. Amoretti, C. Canali, A. Fischer, R. Heyne, J.O. Meier, C. Morhard, A. Kellerbauer: *High-Resolution Laser Spectroscopy on the negative Osmium Ion*; Physical Review Letters, 102, 043001-1 – 043001-4, (2009)

Dank

Am Ende dieser Arbeit möchte ich den vielen Menschen danken, die mich unterstützt haben und ohne deren Mithilfe diese Arbeit niemals zustande gekommen wäre.

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Joachim P. Spatz. Das Arbeiten in einem Umfeld, das so viele Möglichkeiten bietet und in dem man sich so weit entwickeln kann, war wirklich eine Freude. Für die große Freiheit und das in mich gesetzte Vertrauen möchte ich mich wirklich sehr bedanken!

Außerdem danke ich natürlich Dr. Claudia Pacholski ganz herzlich. Nicht nur für die wirklich unschätzbare Hilfe, sondern auch für die eine oder andere Kritik! Claudia hat das leider sehr seltene Talent einen unglaublich realistischen Blick auf viele Dinge zu haben. Ich denke, ich habe viel von ihr gelernt. Auch dafür: vielen Dank!

Weiterhin gilt mein Dank der ZWE Dünnschichtlabor. Hier sind insbesondere Dr. Gunther Richter und vor allem Frank Thiele zu nennen, der die RIE-Anlage wirklich hervorragend betreut. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dr. Lars Jeurgens für die XPS-Messungen, sowie viele hilfreiche Gespräche. Danke auch an Dr. Vesna Srot für die TEM- und EELS-Messungen sowie viel Hilfe bei deren Interpretation!

Mein Dank gilt auch Cornelia Miksch und Radka Solnicova, sowie Harun Bilgili die alle wirklich eine große Unterstützung waren! Dies gilt auch für Ioanis Grigoridis, der alles was auch nur im Entferntesten mit Technik zu tun hat am Laufen hält.

An dieser Stelle sollen auch Frau Hess und Frau Pfeilmeier nicht vergessen werden, die durch beinahe gar nichts aus der Ruhe zu bringen sind und mir aber auch wirklich alles Organisatorische klaglos abgenommen haben.

Außerdem möchte ich allen Kooperationspartnern danken. Hier wäre in erster Linie Dr. Michael Helgert von der Carl Zeiss Jena AG zu nennen. Danke für die schöne Zusammenarbeit! Dies gilt natürlich auch für Dr. Michael Sundermann und alle anderen Beteiligten bei Zeiss, die uns mit großem Engagement unterstützt haben. Natürlich gebührt mein Dank auch allen anderen im EFFET-Projekt involvierten, als da wären: Dr. Ernst-Bernhard Kley, Wiebke Freese, Marcel Schulze, Thomas Weber und Dennis Lehr von der FSU Jena, sowie Dr. Mato Knez und Dr. Adriana Szeghalmi vom MPI in Halle.

Mein besonderer Dank gilt außerdem Prof. Robert Brunner von der FH Jena, für eine tolle Zusammenarbeit und viele interessante Diskussionen!

Für das gewissenhafte Korrigieren meiner Arbeit und viele hilfreiche Tips schulde ich Dr. Claudia Pacholski und Dr. Tobias Wolfram meinen Dank! Ebenfalls bei der Korrektur mitgeholfen, sowie mit hilfreichen Anregungen oder ab und an auch mit dem einen oder anderen „Schorle“ standen mir neben vielen anderen hauptsächlich Sebastian Lechner, Simon Ulrich, Ferdinand Belz, Christine Muth und Stefan Quint zur Seite. Dank für die Unterstützung im Kampf mit der Rechtschreibung gebührt an dieser Stelle auch Kornelia Morhard.

In diesem Zusammenhang danke ich auch meiner Bürotruppe (Stefan, Sebastian und Lisa) für die sehr schöne Zeit! Dies gilt natürlich ebenso für die gesamte Arbeitsgruppe, in der ich mich sehr wohl gefühlt habe!

Selbstverständlich auch für das Korrigieren, aber mehr noch für alles andere, danke ich dir, Sina.

Zum Abschluss aber trotzdem ganz sicher nicht zuletzt möchte ich auch meinen Eltern und meiner Familie danken, die all die Jahre wirklich immer zu mir gehalten haben!

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Stuttgart, den 9. September 2010 Christoph Morhard